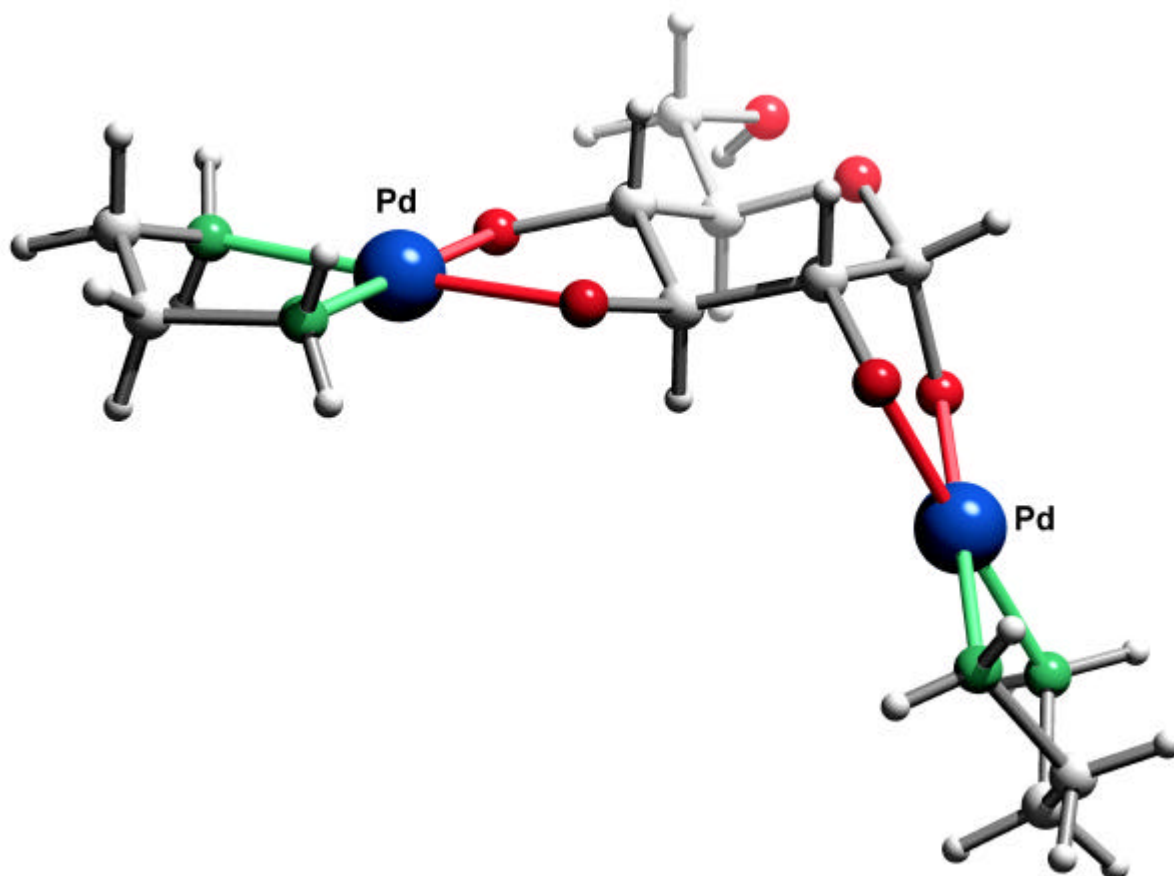


Polyolato-Komplexe mit Kupfer(II) und Palladium(II)



Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Thomas Kunte

aus Unterhaching

Universität München (LMU)

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Polyolato-Komplexe mit Kupfer(II) und Palladium(II)

von
Diplom-Chemiker
Thomas Kunte

aus
Unterhaching

2002

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. P. Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 17. 06. 2002

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Februar 2000 bis Juni 2002 am Institut für anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Klüfers durchgeführt.

Dissertation eingereicht am 17. 06. 2002

1. Gutachter Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter Prof. Dr. T. M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 15. 07. 2002

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Komplexchemie der Kohlenhydrate.....	1
1.2	Komplexchemie von Kupfer(II) und Palladium(II).....	2
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit.....	4
2	Ergebnisse.....	5
2.1	Reaktion von Polyolen mit Pd-en.....	5
2.1.1	Synthese und Eigenschaften von Pd-en.....	6
2.1.2	Umsetzung von Xylit mit Pd-en.....	6
2.1.3	Gleichgewichte bei Umsetzungen von Pd-en mit Polyolen.....	11
2.1.4	Reaktion von Pd-en mit reduzierenden Zuckern.....	16
2.2	Synthese von verschiedenen heteroleptischen Diamin-diolato-palladium(II)- Verbindungen.....	32
2.2.1	Darstellung von neuen $[(RNH_2)_2Pd(OH)_2]$ -Verbindungen.....	32
2.2.2	Umsetzung von $[(RNH_2)_2Pd(OH)_2]$ mit Polyolen.....	33
2.2.3	Koordination von $[(RNH_2)_2Pd(OH)_2]$ an Cyclodextrine.....	40
2.2.4	Umsetzung von Polyolen mit zweikernigen Palladium(II)-Reagenzien.....	47
2.3	Umsetzung von Polyolen mit Kupfer(II)-hydroxid in Gegenwart von Base oder Aminen.....	62
2.3.1	Umsetzung von Cu-en mit Dulcit.....	63
2.3.2	Stabilität von reduzierenden Zuckern in Anwesenheit von Kupfer(II) in alkalischer Lösung.....	67
2.3.3	Umsetzung von D-Lyxose mit Cu-en und Cu-NH ₃	68
2.3.4	Umsetzung von D-Mannose mit Kupfer(II).....	70
2.3.5	Umsetzung von D-Ribose mit Kupfer(II) unter Verwendung von Amin- Hilfsliganden.....	74
2.3.6	Umsetzung von Polyolen mit Kupfer(II) unter Verwendung von <i>N,N'</i> -Bis(2- (dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>p</i> -xylol.....	76
2.3.7	Synthese weiterer Tetraamin-Liganden und deren Koordination an Kupfer(II) und Palladium(II).....	82
3	Diskussion.....	88
3.1	Koordination von Diamino-dihydroxy-palladium(II)-Verbindungen an Polyole.....	88
3.1.1	Koordination von Zuckeralkoholen in Pd-en.....	88
3.1.2	Koordination von reduzierenden Zuckern in Pd-en.....	90
3.1.3	Koordination von Polyolen und reduzierenden Zuckern in Pd-NH ₃ , Pd- MeNH ₂ und Pd- <i>i</i> PrNH ₂	91
3.1.4	Celluloselösende Eigenschaften von Pd-NH ₃ , Pd-MeNH ₂ und Pd- <i>i</i> PrNH ₂	93

3.1.5 Koordination von Polyolen an zweikernige Tetraamino-dipalladium(II)-Liganden	94
3.2 Koordination von Kohlenhydraten an Kupfer(II)	96
3.2.1 Koordination von Zuckeralkoholen an Kupfer(II)	96
3.2.2 Koordination von reduzierenden Zuckern an Kupfer(II)	97
3.2.3 Koordination von Kohlenhydraten an Tetraamino-dikupfer(II)-Komplexe ..	101
4 Zusammenfassung	104
5 Experimenteller Teil	107
5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik	107
5.2 Verwendete Geräte	107
5.3 Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien	108
5.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen	109
5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Dichloro-ethylendiamin-palladium(II), [(en)PdCl ₂]	109
5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 0,2 M Pd-en	110
5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(RNH ₂) ₂ PdCl ₂]	110
5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 0,2 M Pd-NH ₃ , bzw. Pd-MeNH ₂ , bzw. Pd- <i>i</i> PrNH ₂	111
5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>trans</i> -Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II)	111
5.4.6 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-propan	112
5.4.7 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin	112
5.4.8 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro-1,3-Bis(2'-(dimethylamino)-ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)	113
5.4.9 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)	114
5.4.10 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,2-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-ethan	114
5.4.11 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin	115
5.4.12 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II)	116
5.4.13 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II)	116
5.4.14 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>N,N'</i> -Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>p</i> -xylol	117

5.4.15	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro- <i>N,N'</i> -bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>p</i> -xylol-dipalladium(II).....	118
5.4.16	Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Tetrahydroxy- <i>N,N'</i> -bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>p</i> -xylol-dipalladium(II)	119
5.4.17	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von <i>N,N'</i> -Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>m</i> -xylol	120
5.4.18	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro- <i>N,N'</i> -bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>m</i> -xylol-dipalladium(II).....	120
5.4.19	Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Tetrahydroxy- <i>N,N'</i> -bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>m</i> -xylol-dipalladium(II)	121
5.4.20	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid.....	122
5.4.21	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin.....	122
5.4.22	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin	123
5.4.23	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin.....	124
5.4.25	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,4,7,10-Tetraaza-1,10-diphthalimid-decan.....	126
5.4.26	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,4-Bis(2'- <i>N</i> -aminoethylphthalimid)-piperazin	127
5.4.27	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin..	128
5.5	Darstellung der kristallinen Verbindungen.....	129
5.5.1	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en) ₂ Pd ₂ (Xylt1,2,3,4H ₄)] · 4 H ₂ O (1)	129
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en) ₂ Pd ₂ (<i>rac</i> - β -Manp1,2,3,4H ₄)] · 9,4 H ₂ O (2)	129
5.5.3	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Arap1,2,3,4H ₄)] · 5 H ₂ O (3)	129
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Ribp1,2,3,4H ₄)] · 6,5 H ₂ O (4)	130
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en) ₂ Pd ₂ (α -D-Glcp1,2,3,4H ₄)] · 7 H ₂ O (5)	130
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Galf1,3,5,6H ₄)] · 5 H ₂ O · EtOH (6)	130
5.5.7	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(NH ₃) ₄ Pd ₂ (ErytH ₄)] · 2 H ₂ O (7) .	131
5.5.8	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(MeNH ₂) ₂ (Me(CMe ₂)N) ₂ Pd ₂ (Dulc2,3,4,5 H ₄)] · 6 H ₂ O (8)	131
5.5.9	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(NH ₃) ₆ Pd ₃ (α -CDH ₆)] · 12,5 H ₂ O (9)	131
5.5.10	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von [(<i>i</i> PrNH ₂) ₆ Pd ₃ (α -CDH ₆)] · 30 H ₂ O (10)	132

5.5.11	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(i\text{PrNH}_2)_8\text{Pd}_4(\gamma\text{-CDH}_8)] \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ (11)	132
5.5.12	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16$ H_2O (12)	132
5.5.13	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})_2\text{Pd}_4(\text{Gal1AH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot$ $16 \text{ H}_2\text{O}$ (13)	133
5.5.14	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{11}\text{N}_4\text{H}_{26})_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16$ H_2O (14)	133
5.5.15	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\text{EthgH}_2)_2] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (15)	133
5.5.16	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)_2] \cdot$ $18 \text{ H}_2\text{O}$ (16)	134
5.5.17	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Cu}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (17)	134
5.5.18	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6$ H_2O (18)	135
5.5.19	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{NH}_3)_4\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6$ H_2O (19)	135
5.5.20	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}$ $\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2] \cdot 28,5 \text{ H}_2\text{O}$ (20)	135
5.5.21	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{KNa}_3[\text{Cu}_5(\beta\text{-D-Manp1,2,3H}_3)_2(\beta\text{-D-}$ $\text{ManpH}_4)_2] \cdot \text{D-Manp} \cdot 16,78 \text{ H}_2\text{O}$ (21)	136
5.5.22	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ (22)	136
5.5.23	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)_4\text{Cu}_{18}(\text{XyltH}_5)_6(\text{Xylt1,2,3H}_3)_2] \cdot 2 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ (23)	137
5.5.24	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cu}_5(\alpha\text{-D-}$ $\text{Ribp1,2,3H}_3)_2] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ (24)	137
5.5.25	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{dppn})_2\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2)]^{4+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot$ $12,92 \text{ H}_2\text{O}$ (25)	137
5.5.26	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)_2\text{Cu}]^{2+}\text{CO}_3^{2-} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (26)	138
5.6	Aufnahme der NMR-Spektren.....	138
5.7	Kristallstrukturbestimmung.....	139
6	Anhang.....	140
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen.....	140
6.2	Abbildungen der Kristallstrukturen	153
7	Literaturverzeichnis	177

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1.1:	Strukturen der Komplexe von β -D-Mannofuranose mit dreiwertigen Metallen	7
Abbildung 1.2:	Ausschnitt aus einem komplexierten Cellulose-Strang in Pd-en.....	7
Abbildung 2.1:	Reaktionsschema für die Herstellung von Pd-en aus PdCl ₂	6
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung der bisher erhaltenen Röntgenstrukturen bei Umsetzungen von Pd-en mit Polyolen.	7
Abbildung 2.3:	ORTEP-Darstellung von [(en) ₂ Pd ₂ (Xylt1,2,3,4H ₄)] in 1	7
Abbildung 2.4:	Wasserstoffbrückenbindungssystem von 1	9
Abbildung 2.5:	Mögliche Spezies bei der Umsetzung von Erythrit mit Pd-en.	11
Abbildung 2.6:	¹³ C-NMR-Spektren einer Lösung von Erythrit in Pd-en.	12
Abbildung 2.7:	¹³ C-NMR-Spektrum einer Lösung von Dulcitol in Pd-en	15
Abbildung 2.8:	ORTEP-Darstellung des Komplexes [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Lyxp1,2,3,4H ₄)] in Kristallen des Heptahydrats	16
Abbildung 2.9:	ORTEP-Darstellung des Moleküls [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Manp1,2,3,4H ₄)] in 2 ..	17
Abbildung 2.10:	ORTEP-Darstellung des Moleküls [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Arap1,2,3,4H ₄)] in 3 ..	19
Abbildung 2.11:	Mögliche Koordination der D-Arabinose in der Pyranose-Form an zwei Pd(en)-Fragmente	20
Abbildung 2.12:	¹³ C-NMR-Spektrum von D-Arabinose in Pd-en.	20
Abbildung 2.13:	¹ H/ ¹ H-COSY von D-Arabinose in Pd-en.	21
Abbildung 2.14:	¹ H/ ¹³ C-HMQC-Spektrum von D-Arabinose in Pd-en.....	21
Abbildung 2.15:	Mögliche Koordination von Ribopyranose an zwei Pd(en)-Fragmente.	23
Abbildung 2.16:	ORTEP-Darstellung des Moleküls [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Ribp1,2,3,4H ₄)] in 4 ..	24
Abbildung 2.17:	Mögliche Koordination der D-Glucose an zwei Pd(en)-Fragmente.	25
Abbildung 2.18:	ORTEP-Darstellung des Moleküls [(en) ₂ Pd ₂ (α -D-Glcp1,2,3,4H ₄)] in 5 ..	26
Abbildung 2.19:	¹³ C-NMR-Spektrum von D-Glucose in Pd-en	27
Abbildung 2.20:	Mögliche Koordination der D-Galactose an zwei Pd(en)-Fragmente.	28
Abbildung 2.21:	ORTEP-Darstellung des Moleküls [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Galp1,3,5,6H ₄)] in 6 ...	29
Abbildung 2.22:	DEPT-135-NMR-Spektrum von D-Galactose in Pd-en.....	30
Abbildung 2.23:	Reaktionsschema für die Herstellung von <i>trans</i> -[(RNH ₂) ₂ Pd(OH) ₂]	32
Abbildung 2.24:	ORTEP-Darstellung des Moleküls [(NH ₃) ₄ Pd ₂ (ErytH ₄)] in 7	34
Abbildung 2.25:	ORTEP-Darstellung des Moleküls [(MeNH ₂) ₂ (Me(CMe ₂)N) ₂ Pd ₂ (Dulc2,3,4,5H ₄)] in 8	36
Abbildung 2.26:	Wasserstoffbrückenbindungssystem von 8	37
Abbildung 2.27:	Vergleich der ¹³ C-NMR-Spektren von D-Ribose in Pd-en und Pd- <i>i</i> PrNH ₂	39
Abbildung 2.28:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls [(en) ₃ Pd ₃ (α -CDH ₆)] in Kristallen von [(en) ₃ Pd ₃ (α -CDH ₆)] · 17 H ₂ O	41
Abbildung 2.29:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls [(NH ₃) ₆ Pd ₃ (α -CDH ₆)] in 9	42
Abbildung 2.30:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls [(<i>i</i> PrNH ₂) ₆ Pd ₃ (α -CDH ₆)] in 10 ...	43
Abbildung 2.31:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls [(<i>i</i> PrNH ₂) ₈ Pd ₄ (γ -CDH ₈)] in 11 ...	45
Abbildung 2.32:	¹³ C-NMR-Spektrum von γ -Cyclodextrin in Pd-NH ₃	46

Abbildung 2.33:	Reaktionsschema zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin.....	48
Abbildung 2.34:	Reaktionsschema zur Darstellung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II).....	49
Abbildung 2.35:	Molekülstruktur des Komplexes $[(C_{12}H_{28}N_4)Pd_2(Glyc1,2,3H_3)]^+$	50
Abbildung 2.36:	ORTEP-Darstellung des Komplexes $[(C_{12}H_{28}N_4)_2Pd_4(DulcH_6)]^{2+}$ in 12 .52	
Abbildung 2.37:	^{13}C -NMR-Spektrum von D-Glucose mit Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II).....	53
Abbildung 2.38:	ORTEP-Darstellung des Komplexes $[(C_{12}H_{28}N_4)_2Pd_4(Gal1AH_6)]^{2+}$ in 13	55
Abbildung 2.39:	Reaktionsschema zur Darstellung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II).	56
Abbildung 2.40:	ORTEP-Darstellung des Komplexes $[(C_{11}H_{26}N_4)_2Pd_4(DulcH_6)]^{2+}$ in 14 .57	
Abbildung 2.41:	Reaktionsschema zur Synthese von Tetrahydroxy- $[N,N'$ -bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>p</i> -xylol]-dipalladium(II).	58
Abbildung 2.42:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(C_{16}H_{30}N_4)_2Pd_2(EthgH_2)_2]$ in 15	59
Abbildung 2.43:	Reaktionsschema zur Darstellung von Tetrahydroxy- $[N,N'$ -bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino- <i>m</i> -xylol]-dipalladium(II).	60
Abbildung 2.44:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(C_{16}H_{30}N_4)_2Pd_4(Dulc2,3,4,5H_4)_2]$ in 16	61
Abbildung 2.45:	Komplexe von Dulcit und Erythrit mit Cu(II)	62
Abbildung 2.46:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(en)_2Cu_2(Dulc2,3,4,5H_4)]$ in 17	63
Abbildung 2.47:	Wasserstoffbrückenbindungssystem von 17	66
Abbildung 2.48:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(en)_2Cu_3(\beta\text{-D-Lyxp}1,2,3H_3)_2]$ in 18 .68	
Abbildung 2.49:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(NH_3)_4Cu_3(\beta\text{-D-Lyxp}1,2,3H_3)_2]$ in 19	70
Abbildung 2.50:	Strukturen der D-Mannose und der D-Lyxose in der β -Pyranose-Form. ...	70
Abbildung 2.51:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(en)_2Cu_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp}1,2,3,4H_4)_2]$ in 20	71
Abbildung 2.52:	Zwei über ein Ethylendiaminmolekül <i>N</i> -glycosidisch gebundene β -D-Mannopyranosemoleküle.....	72
Abbildung 2.53:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[Cu_5(\beta\text{-D-Manp}1,2,3H_3)_2(\beta\text{-D-Manp}1,2,3,4H_4)_2]^{4+}$ in 21	73
Abbildung 2.54:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[Cu_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 2 H_2O$ in 22	75
Abbildung 2.55:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(C_{16}H_{30}N_4)_4Cu_{18}(XyltH_5)_6(Xylt1,2,3H_3)_2] \cdot 2 C_3H_6O$ in 23	77
Abbildung 2.56:	SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(C_4H_{11}N_2)_4Cu_9(XyltH_5)_3(Xylt1,2,3H_3)]$ in 23	78
Abbildung 2.57:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(C_{11}H_{24}N_4O_2)_2Cu_5(\alpha\text{-D-Ribp}1,2,3H_3)_2]$ in 24	80
Abbildung 2.58:	Bildung von <i>cis</i> -4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin	81

Abbildung 2.59:	Synthese von 3,6-Di(2'-pyridyl)-pyridazin	83
Abbildung 2.60:	Synthese von Diaqua- μ -hydroxy-[3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin]- dikupfer(II)	84
Abbildung 2.61:	ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{dppn})_2\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{O}_2)]^{4+}$ in 25	85
Abbildung 2.62:	Synthese von 1,4-Bis(2'-aminoethyl)piperazin	86
Abbildung 2.63:	ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus verknüpften Molekülen von $[(\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4)_2\text{Cu}(\text{CO}_3)]$ in 26	87
Abbildung 3.1:	Fischer-Projektionen von Erythrit und D-Threit	88
Abbildung 3.2:	Schematische Darstellung der Koordination von D-Arabit an zwei Pd(en)- Fragmente	89
Abbildung 3.3:	Fischer-Projektion von D-Glycero-D-gulo-heptitol.	90
Abbildung 3.4:	Schematische Darstellung der intramolekularen Wasserstoffbrücken- bindungen bei an Palladium koordinierten Cyclodextrinliganden	94
Abbildung 3.5:	Koordination von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)- hexahydropyrimidin-dipalladium(II) an D-Glucose	95
Abbildung 3.6:	Schematische Darstellung des Anions $[\text{Cu}_3(\mu\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3]^{3-}$ und eines Ausschnittes aus dem Cluster $[\text{Cu}_{16}(\text{D-SorbH}_6)_4(\text{D-Sorb1,2,3,4H}_4)_4]^{8-}$..	97
Abbildung 3.7:	$\text{Cu}_2\text{-}\mu$ -Triolato(3-)-Koordination eines reduzierenden Zuckers an Kupfer(II)	98
Abbildung 3.8:	Typisches Verknüpfungsmuster von Cu_3O_3 -Fragmenten in Polyolatocuprat-Clustern	99
Abbildung 3.9:	Möglichkeiten zur Ausbildung einer $\text{Cu}_2\text{-}\mu$ -Triolato(3-)-Koordination bei der Ribose.	100
Abbildung 3.10:	Schematische Darstellung der möglichen Vorgänge bei der Bildung von <i>cis</i> -4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin.	102
Abbildung 6.1:	Die Kristallstruktur von 1 mit Blick entlang $[0\ \bar{1}\ 0]$	153
Abbildung 6.2:	Die Kristallstruktur von 2 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	154
Abbildung 6.3:	Die Kristallstruktur von 3 mit Blick entlang $[0\ \bar{1}\ 0]$	155
Abbildung 6.4:	Die Kristallstruktur von 4 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	156
Abbildung 6.5:	Die Kristallstruktur von 5 mit Blick entlang $[0\ \bar{1}\ 0]$	157
Abbildung 6.6:	Die Kristallstruktur von 6 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	158
Abbildung 6.7:	Die Kristallstruktur von 7 mit Blick entlang $[0\ \bar{1}\ 0]$	159
Abbildung 6.8:	Die Kristallstruktur von 8 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	160
Abbildung 6.9:	Die Kristallstruktur von 9 mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$	161
Abbildung 6.10:	Die Kristallstruktur von 10 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	162
Abbildung 6.11:	Die Kristallstruktur von 11 mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$	163
Abbildung 6.12:	Die Kristallstruktur von 12 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	164
Abbildung 6.13:	Die Kristallstruktur von 13 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	164
Abbildung 6.14:	Die Kristallstruktur von 14 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	165
Abbildung 6.15:	Die Kristallstruktur von 15 mit Blick entlang $[\bar{1}\ 0\ 0]$	166
Abbildung 6.16:	Die Kristallstruktur von 16 mit Blick entlang $[0\ \bar{1}\ 0]$	167
Abbildung 6.17:	Die Kristallstruktur von 17 mit Blick entlang $[0\ \bar{1}\ 0]$	168
Abbildung 6.18:	Die Kristallstruktur von 18 mit Blick entlang $[0\ \bar{1}\ 0]$	169

Abbildung 6.19:	Die Kristallstruktur von 19 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$	169
Abbildung 6.20:	Die Kristallstruktur von 20 mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$	170
Abbildung 6.21:	Die Kristallstruktur von 21 mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$	171
Abbildung 6.22:	Die Kristallstruktur von 22 mit Blick entlang $[0 0 \bar{1}]$	172
Abbildung 6.23:	Die Kristallstruktur von 23 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$	173
Abbildung 6.24:	Die Kristallstruktur von 24 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$	174
Abbildung 6.25:	Die Kristallstruktur von 25 mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$	175
Abbildung 6.26:	Die Kristallstruktur von 26 mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$	176

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1:	Wasserstoffbrückenbindungen in 1	8
Tabelle 2.2:	Anteil der entstehenden Verbindungen bei der Reaktion von Xylit mit Pd-en bei unterschiedlichen Konzentrationen.....	10
Tabelle 2.3:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von Xylit in Pd-en....	10
Tabelle 2.4:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von Erythrit in Pd-en..	13
Tabelle 2.5:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von D-Threit in Pd-en.	14
Tabelle 2.6.:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von Dulcitol in Pd-en....	15
Tabelle 2.7.:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von Mannose in Pd-en.....	18
Tabelle 2.8.:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von D-Arabinose in Pd-en.....	22
Tabelle 2.9.:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von D-Ribose in Pd-en.....	24
Tabelle 2.10:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von D-Glucose in Pd-en.....	27
Tabelle 2.11:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum von D-Galactose in Pd-en.....	31
Tabelle 2.12:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von Erythrit in Pd-NH ₃ im Vergleich zu den Verschiebungen von Erythrit in Pd-en.....	35
Tabelle 2.13:	Wasserstoffbrückenbindungen in 8	38
Tabelle 2.14:	Vergleich der Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von Glycerin in Pd-en und in einer wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II).....	51
Tabelle 2.15:	Vergleich der Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von Dulcitol in Pd-en und in einer wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II).....	53
Tabelle 2.16:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von wässrigen Lösungen von reduzierenden Zuckern mit äquimolaren Mengen Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II).....	54
Tabelle 2.17:	Wasserstoffbrückenbindungen in 17	65
Tabelle 2.18:	Stabilität von wässrigen Lösungen von reduzierenden Zuckern bei Anwesenheit von Kupfer(II) bei 4 °C.....	67
Tabelle 3.1:	Hauptspezies von verschiedenen reduzierenden Zuckern in den Reagenzien Pd-en, Pd-NH ₃ , Pd-MeNH ₂ und Pd- <i>i</i> PrNH ₂	92
Tabelle 3.2:	Mittlere Torsionswinkel O-C-C-O von koordinierenden Diolato-Fragmenten.....	100
Tabelle 6.1:	Kristallographische Daten für [(en) ₂ Pd ₂ (Xylt1,2,3,4H ₄)] · 4 H ₂ O (1) und [(en) ₂ Pd ₂ (<i>rac</i> - β -Manp1,2,3,4H ₄)] · 9,4 H ₂ O (2).....	140
Tabelle 6.2:	Kristallographische Daten für [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Arap1,2,3,4H ₄)] · 5 H ₂ O (3) und [(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Ribp1,2,3,4H ₄)] · 6,5 H ₂ O (4).....	141

Tabelle 6.3:	Kristallographische Daten für $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2,3,4H}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (5) und $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galf1,3,5,6H}_4)] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (6)	142
Tabelle 6.4:	Kristallographische Daten für $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (7) und $[(\text{MeNH}_2)_2(\text{Me}(\text{CMe}_2)\text{N})_2\text{Pd}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (8)	143
Tabelle 6.5:	Kristallographische Daten für $[(\text{NH}_3)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)] \cdot 12,5 \text{ H}_2\text{O}$ (9) und $[(i\text{PrNH}_2)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (10)	144
Tabelle 6.6:	Kristallographische Daten für $[(i\text{PrNH}_2)_8\text{Pd}_4(\gamma\text{-CDH}_8)] \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ (11) und $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (12)	145
Tabelle 6.7:	Kristallographische Daten für $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{Gal1AH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (13) und $[(\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (14)	146
Tabelle 6.8:	Kristallographische Daten für $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\text{EthgH}_2)] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ (15) und $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ (16)	147
Tabelle 6.9:	Kristallographische Daten für $[(\text{en})_2\text{Cu}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (17) und $[(\text{en})_2\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (18)	148
Tabelle 6.10:	Kristallographische Daten für $[(\text{NH}_3)_4\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (19) und $[(\text{en})_2\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2] \cdot 28,5 \text{ H}_2\text{O}$ (20)	149
Tabelle 6.11:	Kristallographische Daten für $\text{KNa}_3[\text{Cu}_5(\beta\text{-D-Manp1,2,3H}_3)_2(\beta\text{-D-ManpH}_4)_2] \cdot \text{D-Manp} \cdot 16,78 \text{ H}_2\text{O}$ (21) und $[\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ (22)	150
Tabelle 6.12:	Kristallographische Daten für $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)_4\text{Cu}_{18}(\text{XyltH}_5)_6(\text{Xylt1,2,3H}_3)_2] \cdot 2 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$ (23) und $[(\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cu}_5(\alpha\text{-D-Ribp1,2,3H}_3)_2] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ (24)	151
Tabelle 6.13:	Kristallographische Daten für $[(\text{dppn})_2\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2)]^{4+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 12,92 \text{ H}_2\text{O}$ (25) und $[(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)_2\text{Cu}]^{2+}\text{CO}_3^{2-} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (26)	152

Verzeichnis der Verbindungen:

- 1 $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{D-Xylt1,2,3,4H}_{-4})] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
- 2 $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{rac-}\beta\text{-Manp1,2,3,4H}_{-4})] \cdot 9,4 \text{ H}_2\text{O}$
- 3 $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Arap1,2,3,4H}_{-4})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
- 4 $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Ribp1,2,3,4H}_{-4})] \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$
- 5 $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2,3,4H}_{-4})] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
- 6 $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galf1,3,5,6H}_{-4})] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$
- 7 $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}_2(\text{ErytH}_{-4})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 8 $[(\text{MeNH}_2)_2(\text{Me}(\text{CMe}_2\text{N})_2\text{Pd}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_{-4}))] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
- 9 $[(\text{NH}_3)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_{-6})] \cdot 12,5 \text{ H}_2\text{O}$
- 10 $[(i\text{PrNH}_2)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_{-6})] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$
- 11 $[(i\text{PrNH}_2)_8\text{Pd}_4(\gamma\text{-CDH}_{-8})] \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$
- 12 $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_{-6})] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$
- 13 $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{GalA}_1\text{H}_{-6})] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$
- 14 $[(\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_{-6})] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$
- 15 $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\text{EthgH}_{-2})_2] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$
- 16 $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{Dulc2,3,4,5H}_{-4})_2] \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$
- 17 $[(\text{en})_2\text{Cu}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_{-4})] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
- 18 $[(\text{en})_2\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_{-3})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
- 19 $[(\text{NH}_3)_4\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_{-3})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
- 20 $[(\text{en})_2\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_{-3}\text{-en-}\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_{-4})_2] \cdot 28,5 \text{ H}_2\text{O}$
- 21 $\text{KNa}_3[\text{Cu}_5(\beta\text{-D-Manp1,2,3H}_{-3})_2(\beta\text{-D-ManpH}_{-4})_2] \cdot 16,78 \text{ H}_2\text{O}$
- 22 $[\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_{-3}\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_{-3}\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$
- 23 $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)_4\text{Cu}_{18}(\text{XyltH}_{-5})_6(\text{Xylt1,2,3H}_{-3})_2] \cdot 2 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 50 \text{ H}_2\text{O}$
- 24 $[(\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cu}_5(\alpha\text{-D-Ribp1,2,3H}_{-3})_2] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$
- 25 $[(\text{dppn})_2\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2)]^{4+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 12,92 \text{ H}_2\text{O}$
- 26 $[(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)_2\text{Cu}]^{2+}\text{CO}_3^{2-} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

Abkürzungen

<i>Arap</i>	Arabinopyranose
CD	Cyclodextrin
Cd-en	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$
Cd-tren	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Cd}(\text{tren})(\text{OH})_2]$
Cu-en	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$
Cu-NH ₃	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dppn	3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin
Dulc	Dulcit
Eryt	Erythrit
Ethg	Ethylenglykol
Gal <i>f</i>	Galactofuranose
Gal <i>p</i>	Galactopyranose
GallA	Galactonsäure
Glc <i>p</i>	Glucopyranose
Glyc	Glycerin
Lyx <i>p</i>	Lyxopyranose
Man <i>p</i>	Mannopyranose
Ni-en	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
Ni-NH ₃	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Ni-tren	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2]$
Pd-en	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Pd}(\text{en})(\text{OH})_2]$
Pd-MeNH ₂	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Pd}(\text{MeNH}_2)_2(\text{OH})_2]$
Pd-NH ₃	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$
Pd- <i>i</i> PrNH ₂	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Pd}(\textit{i}\text{PrNH}_2)_2(\text{OH})_2]$
Rib <i>p</i>	Ribopyranose
Thre	Threit
Xylt	Xylit
Zn-en	Wässrige Lösung mit der Hauptspezies $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$

1 Einleitung

Obwohl Verbindungen von Kohlenhydraten mit Metallen bereits am Anfang des letzten Jahrhunderts beschrieben wurden,^[1] ist die Komplexchemie der Kohlenhydrate erst in den letzten beiden Jahrzehnten genauer untersucht worden.^[2] Da Kohlenhydrate zu der Substanzklasse der nachwachsenden Rohstoffe gehören und damit eine praktisch unerschöpfliche Rohstoffquelle darstellen und außerdem den größten Gewichtsanteil aller Substanzklassen in der Biosphäre besitzen,^[3] wäre eine intensivere Nutzung dieser umweltschonenden Ressource wünschenswert.

Die fehlenden grundlegenden Kenntnisse auf diesem Gebiet liegen zum einen an der geringen Stabilität der Komplexe in neutralen oder sauren Lösungen, während in alkalischen Lösungen eine Hydrolyse der Metallionen in Konkurrenz zu den Kohlenhydrat-Metall-Komplexen steht und Kohlenhydrate in stark basischen Lösungen nur begrenzt stabil sind.^[2] Außerdem ist häufig die Redoxinstabilität der reduzierenden Zucker eine weitere Schwierigkeit für die Bildung von Komplexen mit Übergangsmetallionen. Zum anderen zeichnen sich Kohlenhydrate durch viele, ähnliche funktionelle Gruppen aus und liegen in Lösung als verschiedene Konformere und Anomere vor.^[4] Um Reaktionen an Kohlenhydraten durchführen zu können, sind daher sehr häufig lange Reaktionsfolgen nötig, bei denen spezielle Schutzgruppen eingesetzt werden.^[5] Dadurch kann die Chemie der Kohlenhydrate häufig nicht mehr als „grün“ bezeichnet werden.^[6]

1.1 Komplexchemie der Kohlenhydrate

Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren viele Anstrengungen unternommen, neue Synthesemethoden für Kohlenhydrate und deren Derivatisierung zu entwickeln, welche weniger temporäre Schutzgruppen beinhalten.^[7] Hierbei treten Metall-Kohlenhydrat-Komplexe immer mehr in den Vordergrund, wodurch nicht selten selektiv eine einzige Spezies bevorzugt entsteht.^[8] Genaue Kenntnis über die Wechselwirkungen von Kohlenhydraten mit Metallen ist jedoch Voraussetzung für eine Entwicklung dieser Chemie.

Obwohl in den letzten Jahren einige Fortschritte in der strukturellen Aufklärung von Metallkomplexen von Zuckeralkoholen,^[9] Zuckersäuren,^[10] Oligo- und Polysacchariden,^[11] Glycosiden und modifizierten Zuckern^[12], Nucleosiden^[13], Inositen^[14] und Cyclodextrinen^[15] gelangen, gibt es kaum gesicherte strukturelle Untersuchungen zu Monosacchariden. Kristallstrukturanalysen von Komplexen von Monosacchariden mit Metallen sind überhaupt nur sehr wenige bekannt. Dies wird durch die Tatsache unterstrichen, dass von der wichtigsten Aldose, der D-Glucose, bisher noch keine Kristallstruktur eines Metallkomplexes bestimmt werden konnte. Bisher wurde lediglich von einem binuklearen Komplex von β -D-Lyxofuranose mit Molybdän(VI)^[16] und von einer Serie von binuklearen Komplexen von dreiwertigen Metallen (Fe, V, Cr, Al, Ga, Mn) mit β -D-Mannofuranose^[17] die Kristallstruktur bestimmt. Hierbei liegt das Kohlenhydrat jeweils in einer Form vor, bei der sich alle Hydroxygruppen auf einer Seite des Ringes befinden (Abbildung 1.1). Diese ungewöhnlichen Furanose-Formen haben beim

freien Zucker in wässriger Lösung eine nur untergeordnete Bedeutung^[18] und werden daher durch die Koordination mit dem Metall stabilisiert. Daher können Metalle Kohlenhydrate in einer Form stabilisieren, die optimal für eine Koordination an das Metall geeignet ist, was zur einfachen Synthese von Kohlenhydraten in instabilen Isomeren führen kann. Auch in der Natur werden häufig instabile Isomere von Zuckern beobachtet. Ein Beispiel hierfür ist die Xylose-Isomerase,^[19] welche Xylose und Xylulose unter physiologischen Bedingungen ineinander überführt. Hierbei wird sehr wahrscheinlich der Zucker als Substrat in seiner offenkettigen Form im aktiven Zentrum des Enzyms festgehalten. Bei der Xylose-Isomerase von *Streptomyces rubiginosus* dienen hierzu zwei Mn^{2+} -Ionen. Eines davon, das „strukturelle Mn^{2+} “, bindet an das Substrat, das andere „katalytische Mn^{2+} “ katalysiert die Hydrid-Verschiebung.^[20] Da die Xylose-Isomerase auch die Umwandlung von Glucose in Fructose katalysiert, wird sie in der Technik zur Synthese der deutlich süßeren Fructose verwendet.

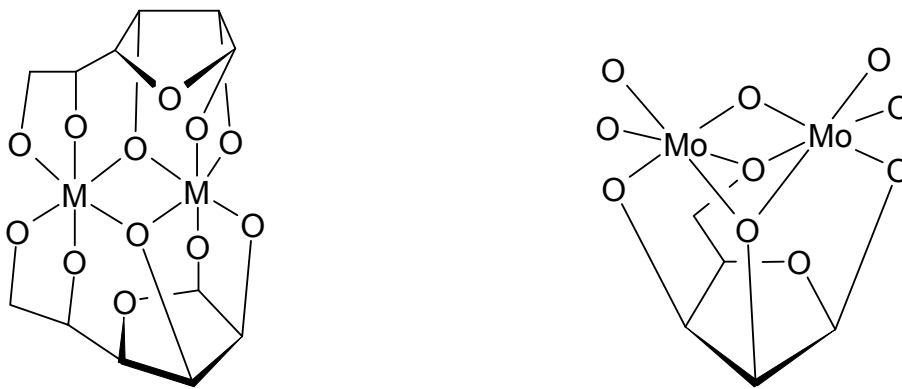


Abbildung 1.1: Strukturen der Komplexe von β -D-Mannofuranose mit dreiwertigen Metallen. $\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}$ (links) und von β -D-Lyxofuranose mit Molybdän(VI) (rechts).

1.2 Komplexchemie von Kupfer(II) und Palladium(II)

Im Gegensatz zu den in Abbildung 1.1 aufgezeigten Zentralmetallen weisen die zweiwertigen Metalle Kupfer(II) und Palladium(II) eine andere Koordinationsgeometrie in Polyolatkomplexen auf. Sie werden annähernd quadratisch-planar von Diolato-Gruppen koordiniert. Wird beim Palladium(II) zusätzlich noch die eine Seite des Metalls durch Stickstoffliganden blockiert, so kann nur eine Diolato-Gruppe an das Metall koordinieren. Somit vereinfacht sich die mögliche Koordinationsvielfalt deutlich und es entstehen heteroleptische Komplexe der Form N_2MO_2 .

Ein Beispiel für ein Polysaccharid mit vielen Diol-Einheiten ist die Cellulose.^[3] Sie ist der häufigste biogene Rohstoff und deshalb für technische Anwendungen besonders interessant. Schon früh wurden die celluloselösenden Eigenschaften einer Lösung von Kupfer(II)-hydroxid in wässrigem Ammoniak erkannt.^[21] Diese Lösung wird als Schweizers Reagenz („ Cu-NH_3 “, „Cuoxam“) bezeichnet. Im Kupferseideprozess verwendet man Celluloselösungen in Schweizers Reagenz zur Herstellung von Membranen aus Regeneratcellulose, die als

Dialysemembranen im Einsatz sind. Die Cellulose liegt in Schweizers Reagenz über ihre Diolat-Funktionalität an O2/O3 an Kupfer gebunden molekulardispers in Lösung vor.^[22] Durch die Koordination an Kupfer werden die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der einzelnen Cellulosestränge gespalten. Schweizers Reagenz wird daher auch als koordinierendes Lösungsmittel bezeichnet. Weitere koordinierende Lösemittel sind beispielsweise Cu-en, Pd-en, Zn-dien, Cd-tren^[23] und Ni-tren.^[24] Nicht koordinierende Lösemittel sind dagegen zum Beispiel Cd-en,^[25] Zn-en,^[26] Ni-en oder Ni-NH₃,^[27] bei denen hohe Hydroxid-Konzentration und sperrige Kationen eine Separation der Cellulose-Stränge bewirken.

Da die molekularen Grundlagen im Kupferseideprozess sehr komplex sind, gab es in letzter Zeit viele Untersuchungen zur Koordinationschemie von Kupfer(II) und Polyolen. So wurden komplizierte pH-abhängige Gleichgewichte beschrieben, bei denen verschiedene heteroleptische und homoleptische Komplexe gleichzeitig vorliegen.^[22] Bis jetzt konnte daher auch noch kein Ammin-Polyolato-Kupfer(II)-Komplex aus Lösungen von Cu-NH₃ strukturell charakterisiert werden. Auch konnte bisher noch keine Kristallstruktur von Komplexen von Kupfer(II) mit reduzierenden Zuckern bestimmt werden, da die Fehling-Reaktion bei den benötigten Bedingungen als Konkurrenzreaktion auftritt. Dagegen konnten in den letzten Jahren einige homoleptische und heteroleptische Komplexe von Kupfer(II) mit einfachen Diolen,^[28] Polyolen,^[29] Zuckersäuren,^[30] Glycosiden,^[31] Cyclodextrinen^[32] oder auch mit Nucleosiden^[33] strukturell charakterisiert werden. Hierbei ergeben sich wie im Falle eines Cu₁₆-Alkoxyclusters mit D-Sorbit komplizierte Strukturen.^[34] Diese Komplexe müssen jedoch in stark basischen Lösungen hergestellt werden, denn Kupfer(II) bildet sonst keine Polyolato-Komplexe aus.

Pd-en, eine wässrige Lösung von [(en)Pd(OH)₂], kann im Gegensatz zu Cu-NH₃ oder Cu-en auf Grund des Diamagnetismus des quadratisch-planar koordinierenden d⁸-Elements Palladium(II) zur Aufnahme von NMR-Spektren verwendet werden. Durch den charakteristischen „Coordination Induced Shift“ (CIS) im ¹³C-NMR-Spektrum, einer Tieffeldverschiebung von ca. 10 ppm derjenigen C-Atome, die an Palladium koordinierende O-Atome binden, können Lösungen von Cellulose und anderen Polyolen untersucht werden. Hierbei konnte durch den CIS von C2 und C3 eine vergleichbare Koordination von Cellulose in Pd-en gefunden werden, wie sie auch in Schweizers Reagenz beschrieben wird (Abbildung 1.2).^[11]

Da Palladium in der metallorganischen Chemie eine wichtige Stellung als Katalysatormetall hat,^[35] wäre es wegen der Chiralität der Kohlenhydrate sehr interessant, auch Palladium-Kohlenhydrat-Komplexe für katalytische Reaktionen einzusetzen.^[36] In letzter Zeit konnte gezeigt werden, dass Pd-en in definierter Weise an Polyole koordiniert.^[37] So wurde nachgewiesen, dass eine 1,2-Koordination unter Ausbildung eines Chelat-Fünfringes gegenüber einer 1,3-Koordination unter Ausbildung eines Chelat-Sechsrings deutlich bevorzugt ist.^[37b] Daher koordiniert das Triol Glycerin ausschließlich über die O-Atome O1 und O2, eine Koordination über die O-Atome O1 und O3 kann im NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Bei mehrwertigen Alkoholen koordinieren die maximal mögliche Anzahl an Pd(en)-Einheiten, es sei denn andere Strukturen werden durch die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.^[37]

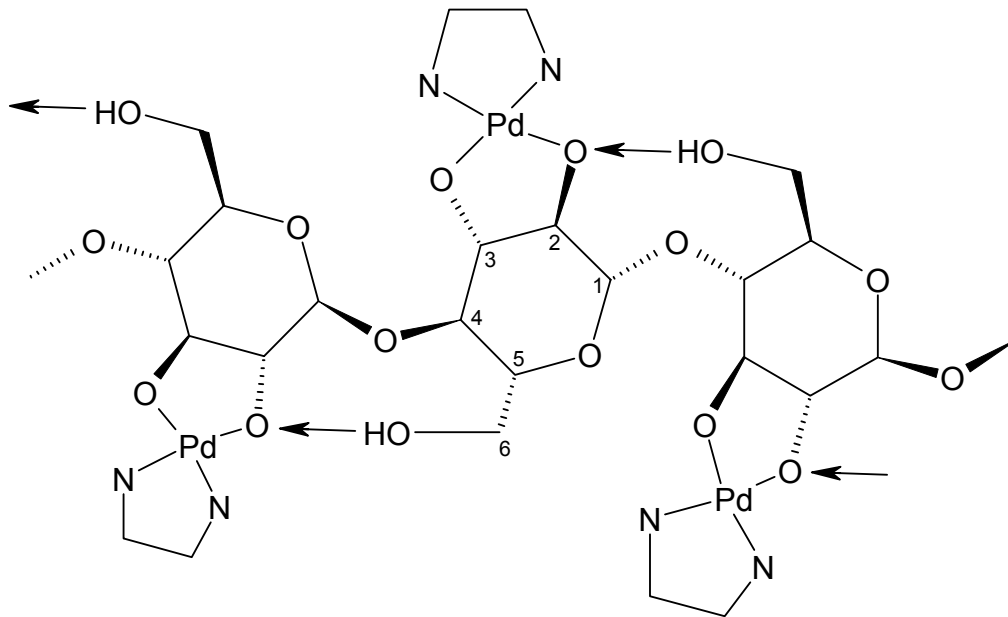


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus einem komplexierten Cellulose-Strang in Pd-en. Die CH_2OH -Gruppen bilden zu Alkoxy-O-Atomen benachbarter Anhydroglucoseeinheiten Wasserstoffbrückenbindungen aus.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, die Koordination von Palladium(II) und Kupfer(II) an Kohlenhydrate zu untersuchen. Dabei wird auf dem Wissensstand bisheriger Untersuchungen aufgebaut.^[28–33,37]

Genaue Regeln der Koordination an Polyole sollen für das bekannte Celluloselösungsmittel Pd-en aufgestellt werden. Die Untersuchungen werden dabei sowohl in Lösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als auch im festen Zustand mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die reduzierenden Zucker gelegt werden.

Im Vergleich dazu soll die Koordinationschemie des ebenfalls annähernd quadratisch-planar an Polyolate koordinierenden Kupfer(II) beschrieben werden. Hierbei sollen sowohl homoleptische als auch heteroleptische Komplexe in Betracht gezogen werden.

Durch die Synthese neuer Aminliganden, die die Zentralmetalle Palladium(II) und Kupfer(II) in fixierten Positionen halten, sollen neue, ungewöhnliche Koordinationsmuster der Polyolate erhalten werden. Die celluloselösenden Eigenschaften dieser neuen Amin-Komplexe sollen ebenfalls untersucht werden.

2 Ergebnisse

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Koordination von Polyolen an Palladium(II) untersucht. Eine Seite des quadratisch-planar koordinierenden Palladium(II) ist dabei immer durch zwei Aminogruppen blockiert, die nicht mehr von Polyolen verdrängt werden können. Dadurch erhält man stets heteroleptische Komplexe, welche wegen des Diamagnetismus von Palladium(II) NMR-spektroskopisch in Lösung untersucht werden können.

Im zweiten Teil wird die Koordination von Kupfer(II) an Polyole untersucht. Die Lösungen werden sowohl mit Amin-Hilfsliganden hergestellt, als auch ohne Hilfsliganden. NMR-spektroskopische Untersuchungen liefern hier jedoch wegen des paramagnetischen Kupfer(II) keine aussagekräftigen Ergebnisse.

Die Untersuchung der gebildeten Kristalle erfolgt bei beiden Zentralmetallen mittels Röntgenstrukturanalyse.

2.1 Reaktion von Polyolen mit Pd-en

Die Koordination von Pd-en, einer wässrigen Lösung von $[(en)Pd(OH)_2]$, an Polyole wurde bereits beschrieben.^[37] Hierbei konnte gezeigt werden, dass die 1,2-Diolato-Koordination gegenüber der 1,3-Diolato-Koordination deutlich bevorzugt ist. Bei 1,3-Diolen ist der Dihydroxy-Komplex eine wichtige Konkurrenzspezies zum Diolatokomplex, während bei 1,2-Diolen klar der Diolato-Komplex bevorzugt gegenüber dem Dihydroxykomplex entsteht. Diese Informationen wurden aus ^{13}C -NMR-Spektren erhalten, wo die an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atome bei 1,2-Diolen einen CIS von 7–17 ppm zeigen, während die Verschiebungen bei 1,3-Diolen nicht aussagekräftig sind und maximal 4 ppm betragen.

Röntgenstrukturanalysen konnten ebenfalls von einigen Palladium-Komplexen von Polyolen und Zuckeralkoholen durchgeführt werden.^[37] Hierbei zeigt sich, dass dieselben Komplexe als Feststoff kristallisieren, die in Lösung als Hauptspezies vorliegen. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erweisen sich in fast jeder Struktur als strukturbeeinflussendes Merkmal.

Bisher konnten jedoch noch keine Regeln aufgestellt werden, die eine eindeutige Vorhersage über die entstehende Hauptspezies zulassen. Auch wurde bisher immer ein Überschuss an Palladium eingesetzt, so dass für jede Diol-Einheit ein Palladium-Atom zur Verfügung steht. Hierbei fehlen Aussagen über Gleichgewichte, die in Lösung vorliegen, wenn ein Unterschuss an Palladium zugesetzt wird.

Interessant ist auch, Aussagen über die Koordination von reduzierenden Zuckern zu treffen. Es konnte dabei gezeigt werden, dass bereits Kühlung auf 4 °C ausreicht, um Kristalle der Verbindung von *rac*-Lyxose und Pd-en zu erhalten.^[37b] Die Umsetzung weiterer Kohlenhydrate mit Pd-en und deren Strukturaufklärung mit zweidimensionaler NMR-Spektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse werden daher im Folgenden ebenfalls untersucht.

2.1.1 Synthese und Eigenschaften von Pd-en

Pd-en ist je nach Konzentration gelb (0,1-molare Lösung) bis orange (1-molare Lösung). Man kann es in einer zweistufigen Reaktion aus kommerziell erhältlichem PdCl_2 herstellen.

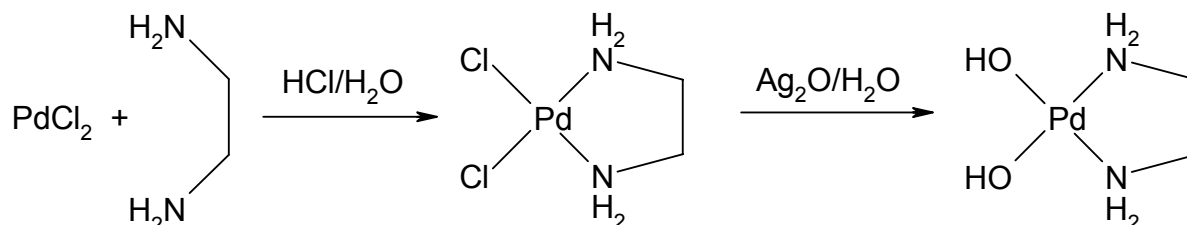


Abbildung 2.1: Reaktionsschema für die Herstellung von Pd-en aus PdCl_2 . Man erhält eine wässrig-alkalische Lösung von $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$.

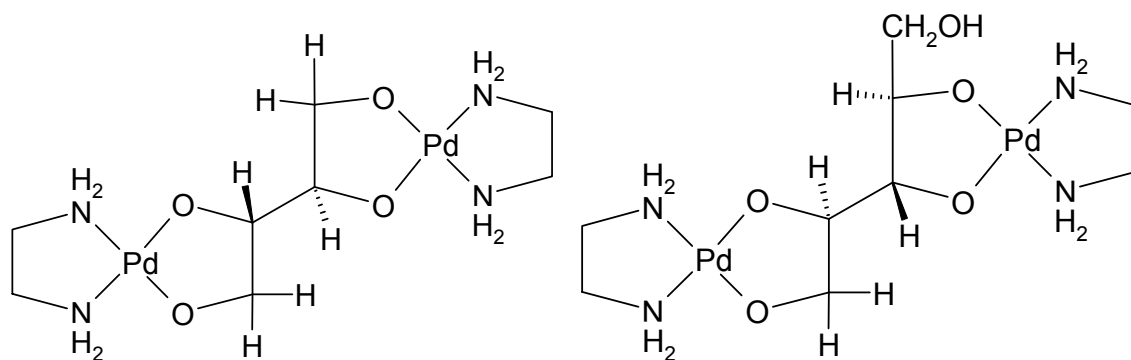
Pd-en ist in allen Konzentrationen unbegrenzt bei 4 °C haltbar. Bei Raumtemperatur werden die Lösungen nach wenigen Tagen dunkler und es fällt elementares Palladium aus. Daher wird Pd-en immer bei 0 – 4 °C und unter Lichtausschluss gelagert. Da Pd-en schnell Kohlendioxid aus der Luft absorbiert und unlösliches Carbonat der Form $[\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}\text{CO}_3^{2-}]$ entsteht, werden die Lösungen stets unter Inertgas aufbewahrt und umgefüllt. Die Lösungen reagieren basisch. Je nach Konzentration beobachtet man pH-Werte zwischen 11 und 13. Ethylen-diamino-dihydroxy-palladium(II) kann als Feststoff isoliert werden, indem man Wasser bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Es handelt sich um einen gut wasserlöslichen gelben Feststoff.

2.1.2 Umsetzung von Xylit mit Pd-en

a) Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{Xylt}1,2,3,4\text{H}_4)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

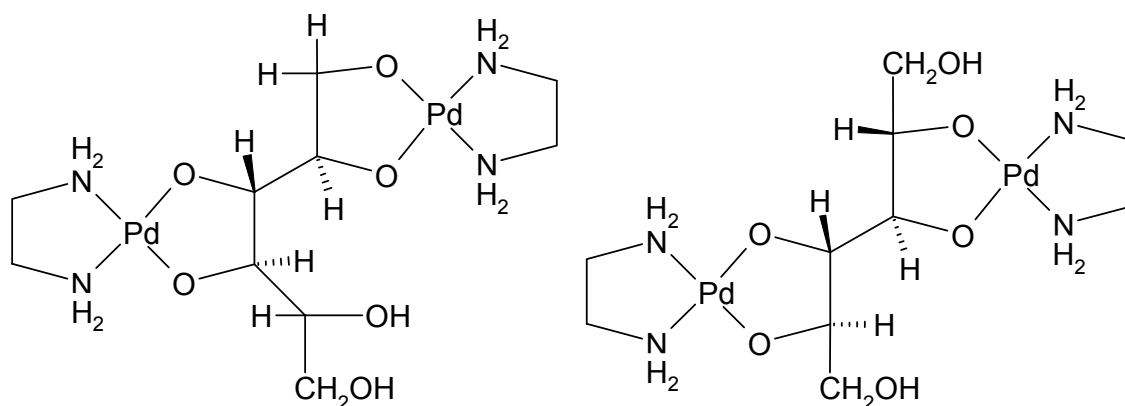
Die Produkte der Umsetzung der Zuckeralkohole Erythrit, D-Arabit, D-Mannit und Dulcitol mit Pd-en wurden bereits röntgenstrukturanalytisch charakterisiert, wobei stets ein Überschuss Palladium zugesetzt wurde.^[37] Alle in Abbildung 2.2 aufgeführten Verbindungen sind auch in Lösung die Hauptspezies, der Anteil anderer in Lösung vorkommenden isomeren Verbindungen liegt unter 10 %.

Von der Verbindung des Zuckeralkohols Xylit mit Pd-en konnten bisher noch keine Kristalle erhalten werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Lässt man jedoch ein Aceton/Wasser-Gemisch bei 4 °C langsam in Lösungen von Xylit in Pd-en eindiffundieren, wobei das Pd:Xylit-Verhältnis größer als 2:1 ist, so erhält man nach zwei Monaten gelbe Kristallplättchen. Die Kristallstrukturanalyse ergibt **1** in der Raumgruppe $C 2/c$ (Abbildung 2.3).



Erythrit: 1,2,3,4-koordiniert

D-Arabit: 2,3,4,5-koordiniert



D-Mannit: 1,2,3,4-koordiniert

Dulcitol: 2,3,4,5-koordiniert

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der bisher erhaltenen Röntgenstrukturen bei Umsetzungen von Pd-en mit Polyolen.^[37]

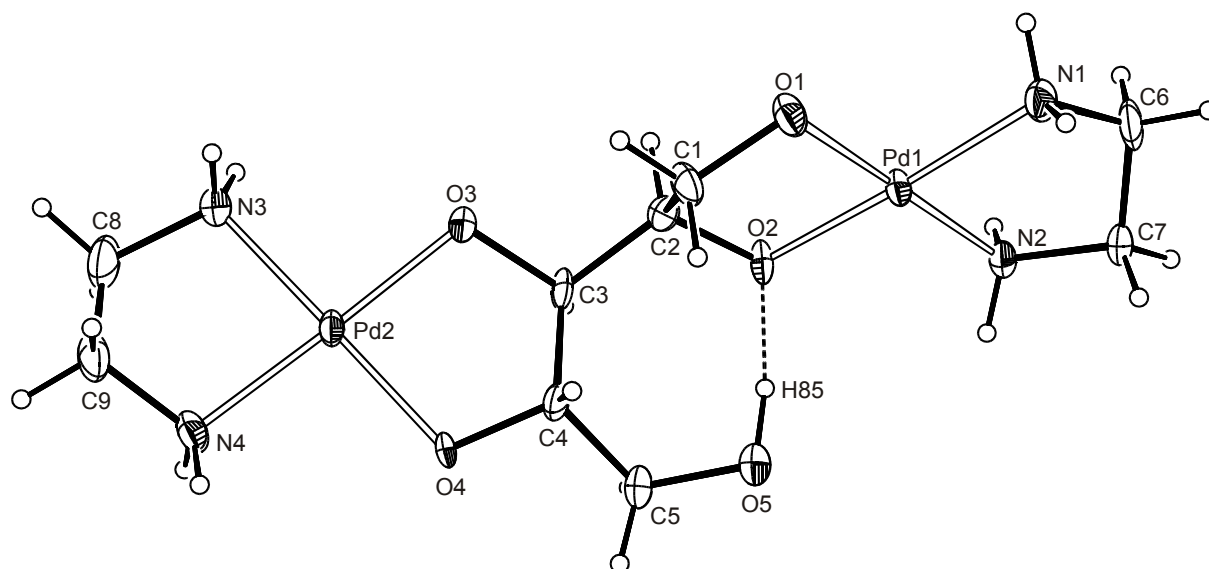


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung von [(en)₂Pd₂(Xylt1,2,3,4H₄)] in **1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände in Å von Pd1 zu: O1 2,004(3), O2 2,002(3), N1 2,029(4), N2 2,017(4); von Pd2 zu (in Å): O3 1,983(3), O4 1,993(3), N3 2,045(4), N4 2,048(4). Winkel (in °): O2-Pd1-O1 85,2 (1), O2-Pd1-N2 95,0(2), O1-Pd1-N2 178,9(2), O2-Pd1-N1 175,2(2), O1-Pd1-N1 96,0(2), N2-Pd1-N1 84,0(2), O3-Pd2-O4 85,4(1), O3-Pd2-N3 95,1(2), O4-Pd2-N3 177,4(2), O3-Pd2-N4 175,4(2), O4-Pd2-N4 95,6(2), N3-Pd2-N4 84,0(2).

Wie in allen bisher bekannten Diamin-polyolato-palladium(II)-Strukturen ist Palladium annähernd quadratisch-planar koordiniert. Die Pd-O- und Pd-N-Abstände liegen im Bereich der bisher beobachteten Werte (ca. 2,0 Å). Das nicht koordinierende O-Atom bildet mit dem daran gebundenen H-Atom H85 eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum deprotonierten O-Atom O2 aus. Der O-O-Abstand und der H85-O2-Abstand dieser Wasserstoffbrückenbindung sind mit 250,8(6) pm bzw. 156(9) pm sehr kurz. Diese sehr kurzen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet man auch bei den bisher bestimmten Polyolato-Pd(en)-Strukturen.^[37]

1 bildet ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem aus. Daran sind alle 17 Donoren (acht Hydroxyldonoren aus den vier Kristallwassermolekülen, acht Amindonoren aus den zwei en-Molekülen und eines von O5H) beteiligt und 17 der 18 (acht von Kristallwassermolekülen, acht von freien Alkoxy-Akzeptoren der deprotonierten Xylit-O-Atome und zwei vom nicht-koordinierenden O-Atom O5) Akzeptorstellen. Lediglich O94 ist nur Akzeptor in einer Wasserstoffbrückenbindung (Abbildung 2.4).

Tabelle 2.1: Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung bezüglich der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O5	H85	O2	2,508(6)	0,96(9)	1,56(9)	170(7)
N1	H711	O2 ^{viii}	2,939(6)	0,92	2,04	164,8
N1	H712	O93 ^v	2,950(7)	0,92	2,08	158,0
N2	H721	O92 ^{iv}	3,150(6)	0,92	2,28	158,7
N2	H722	O1 ^{ix}	2,758(6)	0,92	1,87	161,4
N3	H731	O91 ⁱ	2,922(6)	0,92	2,04	159,0
N3	H732	O92 ⁱ	2,977(7)	0,92	2,11	155,7
N4	H741	O4 ^x	2,902(5)	0,92	2,00	165,5
N4	H742	O94 ⁱⁱ	3,106(8)	0,92	2,28	149,1
O91	H911	O5	2,777(6)	0,81(8)	1,98(8)	168(9)
O91	H912	O4 ⁱⁱⁱ	2,656(6)	0,80(9)	1,86(9)	168(9)
O92	H921	O1	2,682(5)	0,68(8)	2,04(8)	158(9)
O92	H922	O5 ^{vi}	2,868(6)	0,93(8)	1,96(8)	165(7)
O93	H931	O93 ^{vii}	3,004(12)	0,71(8)	2,37(8)	151(10)
O93	H932	O3	2,739(7)	0,78(9)	1,99(9)	161(9)
O94	H941	O91 ⁱ	2,921(7)	0,83(7)	2,12(8)	161(7)
O94	H942	O3	2,817(6)	0,67(8)	2,18(8)	159(11)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -y+1, z+0,5$; ⁱⁱ $-x, -y+1, -z+1$; ⁱⁱⁱ $-x, y, -z+0,5$; ^{iv} $x, 1+y, z$; ^v $x, 1-y, z-0,5$; ^{vi} $x, y-1, z$; ^{vii} $0,5-x, 1,5-y, 1-z$; ^{viii} $0,5-x, y-0,5, 0,5-z$; ^{ix} $0,5-x, y+0,5, 0,5-z$; ^x $-x, 2-y, 1-z$.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem beinhaltet eine entlang [010] führende Kette $O92-H \cdots O5-H \cdots O2-C2-C1-O1 \cdots H-O92$. Außerdem sind der Zehnring $O91 \cdots O5-C5-C4-O4 \cdots O91 \cdots O5-C5-C4-O4$ und der Zwölfring $O3 \cdots O94 \cdots O91 \cdots O4-C4-C3-O3 \cdots O94 \cdots O91 \cdots O4-C4-C3$ jeweils so über die Sequenz $O91 \cdots O4-C4$ verknüpft, dass sich die in sich zentrosymmetrischen Ringe entlang [001] zu einem unendlichen Band ausdehnen. Über die Sequenz $O3 \cdots O93 \cdots O93 \cdots O3$ sind die jeweiligen Bänder miteinander verbunden, wobei in-mitten der Verbindungslinie der beiden Wasseratome $O93$ ein Symmetriezentrum liegt. Tabelle 2.1 gibt eine Aufstellung über alle Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung 1.

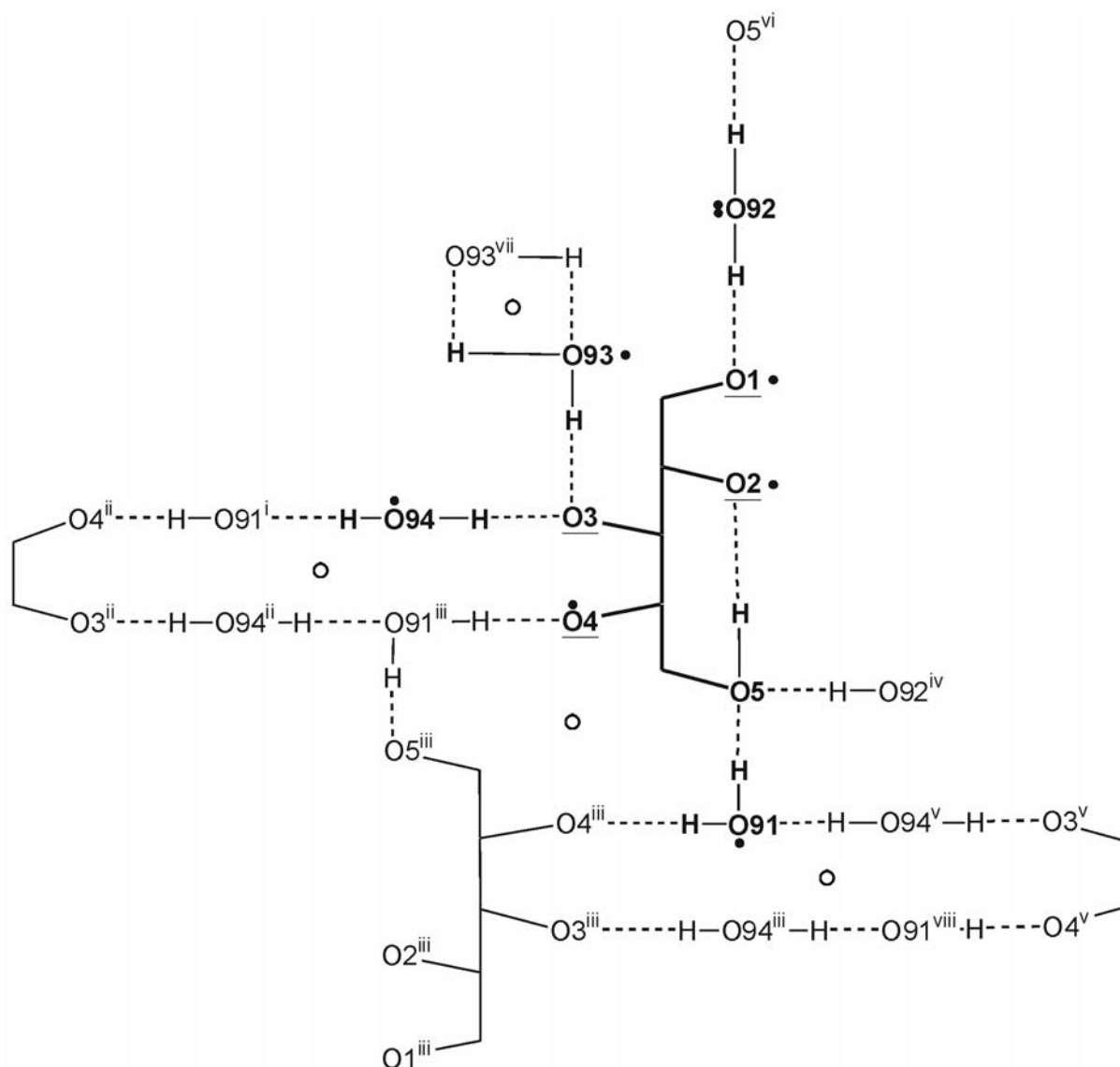


Abbildung 2.4: Wasserstoffbrückenbindungssystem der Verbindung 1. Alle Atome einer asymmetrischen Einheit wurden mit fetter Schrift abgebildet und nur sie sind mit vollständiger Umgebung aufgeführt. Alkoxy-O-Atome einer asymmetrischen Einheit sind unterstrichen. Wasserstoffbrückenbindungen von Ethylendiamin sind durch einen ausgefüllten Punkt gekennzeichnet. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -y+1, z+0,5$; ⁱⁱ $-x, -y+1, -z+1$; ⁱⁱⁱ $-x, y, -z+0,5$; ^{iv} $x, 1+y, z$; ^v $x, 1-y, z-0,5$; ^{vi} $x, y-1, z$; ^{vii} $0,5-x, 1,5-y, 1-z$; ^{viii} $-x, -y+1, -z$.

b) Untersuchung der Lösungsgleichgewichte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass das 1,2,3,4-Tetraolat bei Pd-en-Konzentrationen von mehr als 0,1 M stets die Hauptspezies des Xylits in Lösung bei der Reaktion mit Pd-en ist. Die Menge konkurrierender Spezies ist deutlich abhängig von der Molarität des eingesetzten Pd-en und somit auch des Xylits in Lösung. Die Mengenverhältnisse bei unterschiedlicher Molarität sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Es wird hierbei deutlich, dass die Komplexierung gegenüber der Hydrolyse dann bevorzugt ist, wenn die Konzentration von Xylit und Dihydroxy-ethylendiamin-palladium(II) steigt. Denselben Effekt beobachtet man auch bei der Reaktion von 1,3-Diolen mit Pd-en.^[37] Dagegen sind Polyole, die über eine Erythrit-Teilstruktur koordinieren, so stabil, dass hier bei Zucker-Konzentrationen von bis zu 0,07 M stets das Polyolat als Hauptspezies in unveränderten Mengen vorliegt, welches über die Erythrit-Teilstruktur zweimal an Pd(en)-Fragmente koordiniert und auch mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt wird. Andere Verbindungen besitzen einen Mengenanteil der kleiner als 10 % ist.

Tabelle 2.2: Anteil der entstehenden Verbindungen bei der Reaktion von Xylit mit Pd-en bei unterschiedlichen Konzentrationen, wobei das Pd:Xylit-Verhältnis jeweils 3:1 ist. Der maximale Fehler liegt dabei bei 5 %.

$c(\text{Xylit})$	Prozentualer Anteil an [(en)Pd(Xylt2,3H ₂)]	Prozentualer Anteil an [(en) ₂ Pd ₂ (Xylt1,2,3,4H ₄)]
0,1 M	33 %	66 %
0,33 M	10 %	90 %

Die CIS-Werte der bei der Reaktion von Xylit mit Pd-en entstehenden Verbindungen sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3: Verschiebungen der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum (δ/ppm) von Xylit in Pd-en. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexiertem Xylit in D₂O^[38] angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5
[(en) ₂ Pd ₂ (Xylt1,2,3,4H ₄)]	δ	71,2	83,8	86,8	80,2	64,5
	$\Delta\delta$	7,3	10,6	14,8	7,0	0,6
[(en)Pd(Xylt2,3H ₂)]	δ	65,0	80,8	81,7	73,7	63,0
	$\Delta\delta$	1,1	7,6	9,7	0,5	-0,9

2.1.3 Gleichgewichte bei Umsetzungen von Pd-en mit Polyolen

a) Umsetzung von Erythrit mit unterschiedlichen Mengen Pd-en

Die Struktur von Erythrit in Pd-en mit zwei Äquivalenten Palladium wurde bereits beschrieben.^[37] Hierbei liegt das Erythrit von zwei Pd(en)-Fragmenten koordiniert als Tetraolat vor. Geht man davon aus, dass das Pd(en)-Fragment an ein 1,2-Diolat koordiniert, so sind jedoch prinzipiell drei verschiedene Verbindungen des Erythrits möglich (Abbildung 2.5).

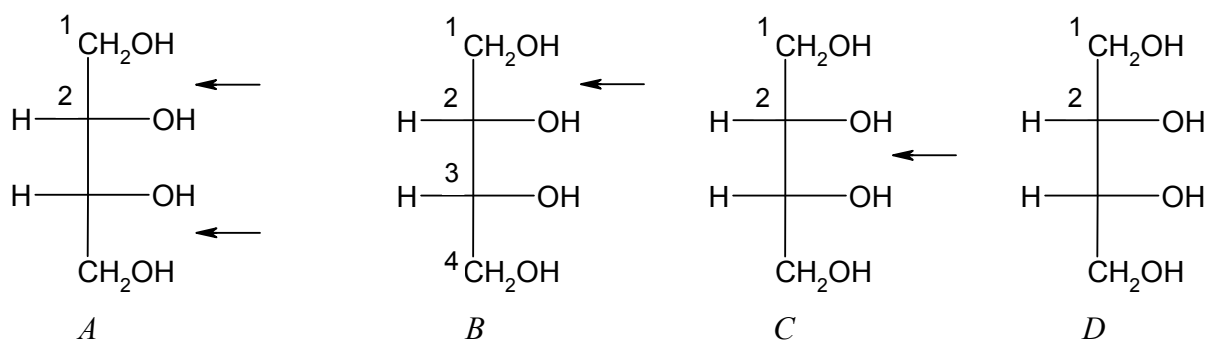


Abbildung 2.5: Mögliche Spezies bei der Umsetzung von Erythrit mit Pd-en. Ein Pfeil deutet die Koordination eines Pd(en)-Fragmentes an, wobei die Hydroxy-Gruppen dann deprotoniert werden. Es sind vier Spezies möglich. Hierbei handelt es sich um zweifach koordinierenden Erythrit (*A*), über die Atome O1 und O2 einfach koordinierenden Erythrit (*B*), über die O-Atome O2 und O3 einfach koordinierenden Erythrit (*C*) und um freien Erythrit (*D*).

Im Folgenden soll untersucht werden, welche Spezies bei Zugabe unterschiedlicher Verhältnisse von Palladium zu Erythrit in Pd-en vorliegen. Dabei wird das ^{13}C -NMR-Spektrum mit einem Palladium-Überschuss dem Spektrum mit äquimolarer Palladiummenge gegenübergestellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Wie aus Vergleichen mit ^1H -NMR-Spektren ersichtlich wird, korrelieren die Signal-Höhen im ^{13}C -NMR-Spektrum von Pd(en)-Polyolato-Verbindungen mit der Menge an Produkt. Erwartungsgemäß liegt beim Erythrit auch in Lösung dann praktisch ausschließlich das Tetraolat vor, wenn Palladium im Überschuss angeboten wird. Geringe Mengen an einfach koordinierter Spezies können auch noch nachgewiesen werden.

Dieses ist bei einem Palladium:Erythrit-Verhältnis von 1:1 deutlich anders. Hierbei wird die über die O-Atome O1 und O2 koordinierte Spezies *B* zur Hauptverbindung in Lösung. Da die Signalhöhe dieser Verbindung etwa genauso groß ist, wie die Signalhöhe der dinuklearen Spezies *A*, jedoch die Symmetrie im Molekül aufgehoben ist, verteilt sich die Intensität der Signale auf vier statt zwei C-Atome. Dadurch ist etwa doppelt soviel *B* wie *A* vorhanden. Die geringere Bedeutung der über die O-Atome O2 und O3 koordinierenden Spezies *C* ist durch die fehlende Möglichkeit zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären. Die Verschiebungen sind im Einzelnen in Tabelle 2.4 aufgeführt.

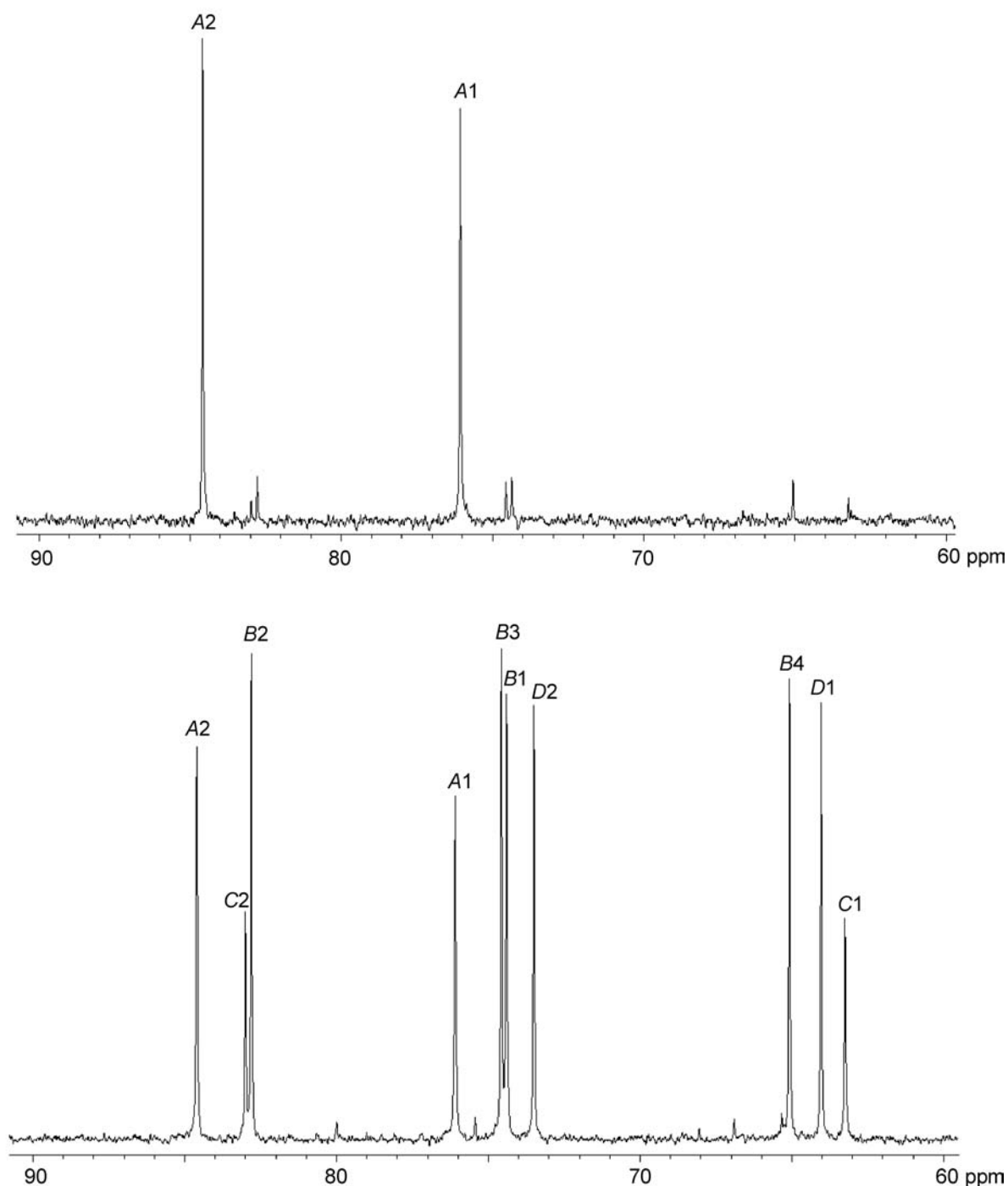


Abbildung 2.6: ^{13}C -NMR-Spektren einer Lösung von Erythrit in Pd-en. Oben: Molverhältnis Erythrit: $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ gleich 1:3. Unten: Molverhältnis Erythrit: $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ gleich 1:1. Die genaue Zuordnung erfolgte mit DEPT-135-Spektren, wobei sich die Buchstaben A, B, C und D auf die verschiedenen Spezies in Lösung beziehen und die darauf folgenden Ziffern das jeweilige C-Atom kennzeichnen (vgl. Abbildung 2.5): A: $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)]$, B: $[(\text{en})\text{Pd}(\text{Eryt1,2H}_2)]$, C: $[(\text{en})\text{Pd}(\text{Eryt2,3H}_2)]$, D: Erythrit. Die Signale der C-Atome vom Ethylendiamin sind in diesem Ausschnitt des Spektrums nicht zu sehen.

Tabelle 2.4: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Erythrit in Pd-en. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexiertem Erythrit in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Die genaue Zuordnung erfolgt mit DEPT-135-Spektren.

		C1	C2	C3	C4
$[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)]$	δ	76,1	84,6	84,6	76,1
<i>A</i>	$\Delta\delta$	12,1	11,3	11,3	12,1
$[(\text{en})\text{Pd}(\text{Eryt1,2H}_2)]$	δ	74,4	82,8	74,6	65,1
<i>B</i>	$\Delta\delta$	10,4	9,5	1,3	1,1
$[(\text{en})\text{Pd}(\text{Eryt2,3H}_2)]$	δ	63,2	83,0	83,0	63,2
<i>C</i>	$\Delta\delta$	-0,8	9,7	9,7	-0,8
Eryt	δ	64,0	73,3	73,3	64,0
<i>D</i>					

b) Umsetzung von D-Threit mit unterschiedlichen Mengen Pd-en

D-Threit reagiert anders mit Pd-en als Erythrit, wenn ein Überschuss Palladium vorhanden ist. Hierbei entsteht nicht nur fast ausschließlich die zweimal an Palladium koordinierte Spezies sondern sowohl die über O1 und O2 einfach koordinierte Spezies als auch die über O2 und O3 einfach koordinierte Spezies liegen im Gleichgewicht zu etwa gleicher Menge vor. Das Gleichgewicht lässt sich auch bei noch größeren Überschüssen an Palladium nur geringfügig in die Richtung der zweifach an Palladium koordinierenden Spezies verschieben, man beobachtet im NMR-Spektrum größere Mengen an freiem $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$. Verringert man jedoch das Palladium:D-Threit-Verhältnis auf 1:1, so ist kaum noch dimetallierte Spezies zu erkennen, der Anteil an monometallierter Spezies dominiert hier eindeutig. Die Unterschiede zum Erythrit lassen sich mit ungünstigen ekliptischen Wechselwirkungen erklären, die bei der Dimetallierung entstehen bzw. bei der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung O4-H...O2 bei Koordination über O1 und O2. Die Verschiebungen sind im Einzelnen in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Tabelle 2.5: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von D-Threit in Pd-en. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem D-Threit in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Die genaue Zuordnung erfolgt mit DEPT-135-Spektren.

		C1	C2	C3	C4
[(en) ₂ Pd ₂ (D-ThreH ₄)]	δ	73,1	84,7	84,7	73,1
	$\Delta\delta$	9,2	11,8	11,8	9,2
[(en)Pd(D-Thre1,2H ₂)]	δ	72,7	82,6	74,2	64,3
	$\Delta\delta$	8,8	9,7	1,3	0,4
[(en)Pd(D-Thre2,3H ₂)]	δ	65,5	82,4	82,4	65,5
	$\Delta\delta$	1,6	9,5	9,5	1,6
D-Thre	δ	63,9	72,9	72,9	63,9

c) Umsetzung von Dulcit mit unterschiedlichen Mengen Pd-en

Die Struktur von Dulcit in Pd-en mit einem Überschuss Palladium wurde bereits aufgeklärt.^[37a] Hierbei koordiniert der Dulcit über O2, O3, O4 und O5 als Tetraolat an zwei (en)Pd-Einheiten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann bei Palladium:Dulcit-Verhältnissen, die größer als 2:1 sind, ebenfalls nur die Verbindung identifiziert werden, die auch röntgenstrukturanalytisch beschrieben wurde. Reduziert man das Palladium:Dulcit-Verhältnis auf 1:1, so liegt neben freiem Dulcit *C* und der bimetallierten Spezies *A* ausschließlich noch die über O2 und O3 koordinierte Spezies *B* vor (Abbildung 2.7, Tabelle 2.6).

Beim Dulcit kann man eindeutig erkennen, dass neben der koordinierenden (en)Pd-Einheit eine *erythro*-ständige freie OH-Gruppe deutlich stabiler ist als eine *threo*-ständige, wie es bei einer Koordination über O1 und O2 bzw. über O3 und O4 der Fall wäre. Bei der *erythro*-Anordnung entstehen dabei keine ungünstigen sterischen Wechselwirkungen bei einer Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. So bildet sich als einzige einfach koordinierende Spezies die über O2 und O3 koordinierende Verbindung aus.

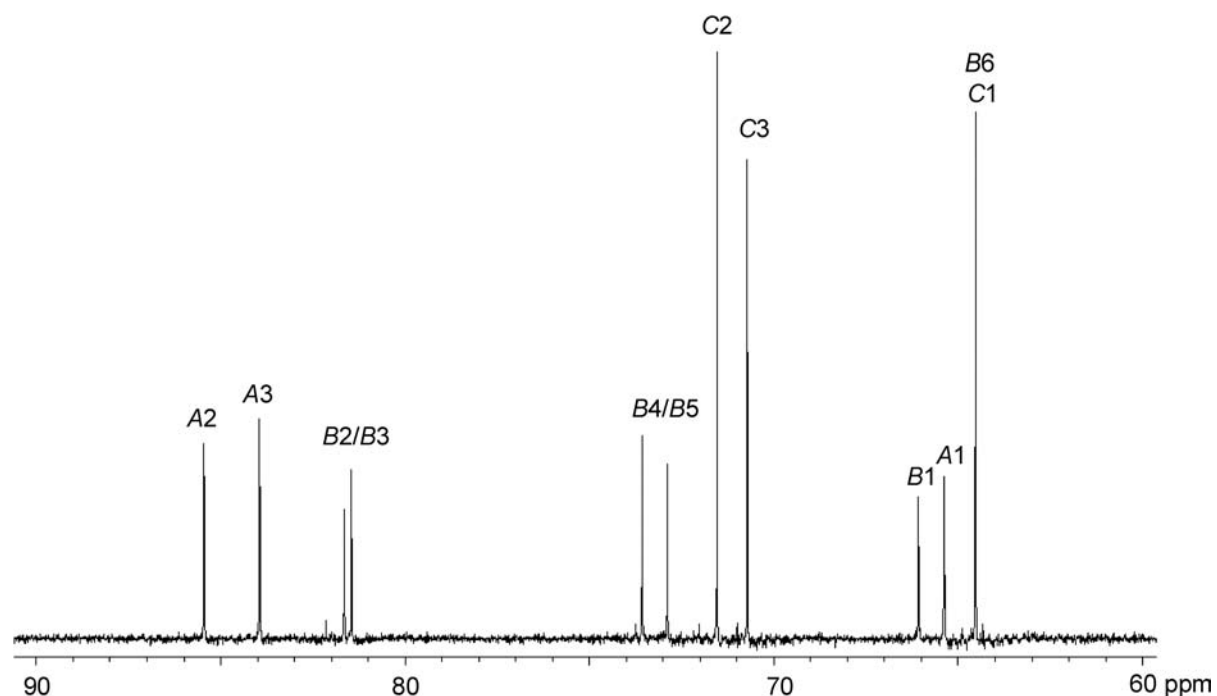


Abbildung 2.7: ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von Dulcit in Pd-en mit einem Molverhältnis Dulcit:[(en)Pd(OH) $_2$] etwas kleiner als 1:1. A: [(en) $_2$ Pd $_2$ (Dulc2,3,4,5H $_4$)], B: [(en)Pd(Dulc2,3H $_2$)], C: Dulcit. Die Ziffern hinter den Buchstaben beziehen sich auf die jeweiligen C-Atome des Dulcits.

Tabelle 2.6.: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ /ppm) von Dulcit in Pd-en. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$ /ppm) im Vergleich zu unkomplexiertem Dulcit in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Bei der Spezies B ist eine genaue Zuordnung der Atome C2/C3 bzw. C4/C5 nicht möglich.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
[(en) $_2$ Pd $_2$ (Dulc2,3,4,5H $_4$)]	δ	65,4	85,4	83,9	83,9	85,4	65,4
A	$\Delta\delta$	0,9	13,9	13,2	13,2	13,9	0,9
[(en)Pd(Dulc2,3H $_2$)]	δ	66,0	81,4/	81,4/	72,9/	72,9/	64,5
B			81,6	81,6	73,5	73,5	
	$\Delta\delta$	1,5	9,9/	10,7/	2,2/	1,4/	0,0
			10,1	10,9	2,8	2,0	
Dulc	δ	64,5	71,5	70,7	70,7	71,5	64,5
C							

d) Konkurrenzreaktionen zweier Zuckeralkohole um Pd-en

Gibt man ein Gemisch von Erythrit/D-Threit bzw. Dulcit/Erythrit in Pd-en, wobei ein Überschuss an Palladium vorhanden ist, so reagieren etwa gleiche Mengen der jeweiligen Zuckeralkohole mit Pd-en. Die einzelnen Selektivitäten sind analog zu den oben beschriebenen.

2.1.4 Reaktion von Pd-en mit reduzierenden Zuckern

Bisher gibt es noch keine strukturell gesicherten Ergebnisse zur Reaktion von Palladium(II) mit reduzierenden Zuckern. Man nahm an, dass stets sofort Palladium(II) zu Palladium(0) reduziert werden würde, was eine Umsetzung unmöglich macht. Es kann jedoch gezeigt werden, dass bereits Kühlung auf 4 °C ausreicht, um Lösungen zu erhalten, die ausreichend stabil sind, um Untersuchungen durchzuführen.^[37b] Auf diese Weise konnte die Struktur der Verbindung aufgeklärt werden, die *rac*-Lyxose mit Pd-en bei einem Überschuss Palladium ausbildet (Abbildung 2.8).^[37b]

Die Lyxose liegt dabei als Tetraolat in der β -Pyranose-Form vor. Zwei (en)Pd-Einheiten koordinieren an die Diolato-Gruppen O1 und O2 bzw. O3 und O4, so dass sich zwei Chelat-Fünfringe ausbilden. Auch im NMR-Spektrum konnte diese Spezies als Hauptspezies gefunden werden. Weitere Verbindungen besitzen einen Mengenanteil von weniger als 5 %.

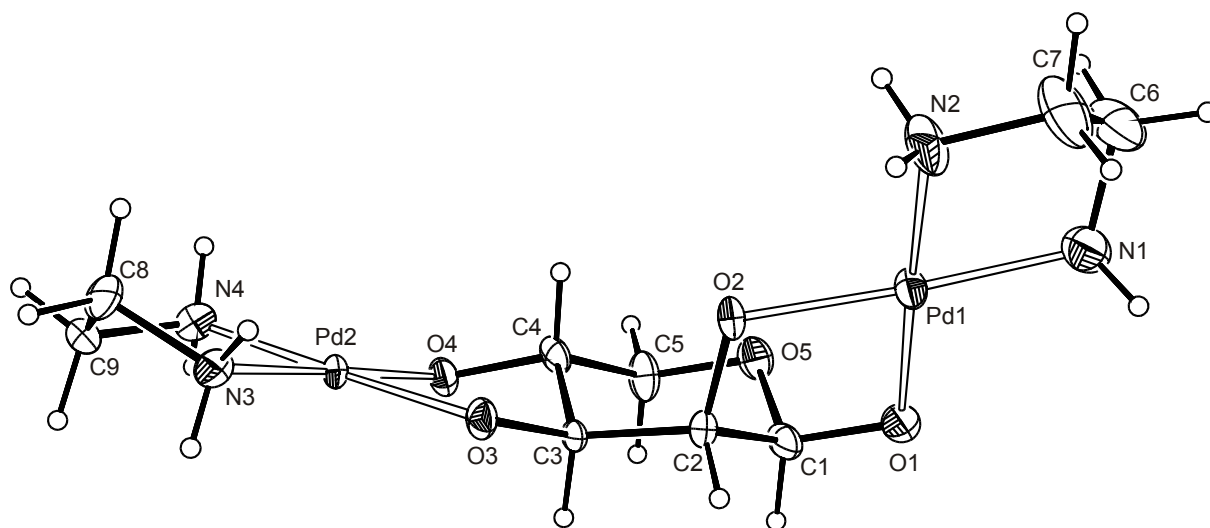


Abbildung 2.8: ORTEP-Darstellung des Komplexes $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3,4H}_4)]$ in Kristallen des Heptahydrats.^[37b] Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ziel der Untersuchungen ist es nun, die Koordination weiterer reduzierender Zucker in Pd-en zu untersuchen und hierbei Regeln für die Koordination von Palladium an reduzierende Zucker auszuarbeiten. Dabei werden sowohl Kristallstrukturen als auch ein- und zweidimensionale NMR-Spektren als Hilfsmittel verwendet.

a) Reaktion von Pd-en mit *rac*-Mannose

Da Mannopyranose eine vergleichbare Anordnung der O-Atome O1–4 besitzt wie Lyxopyranose, kann man auch hier eine Koordination ähnlich wie bei Lyxose erwarten. Setzt man daher racemische Mannose mit Pd-en um, wobei mindestens ein doppeltmolarer Überschuss an Palladium vorliegt, so erhält man durch Eindiffusion von Aceton in die Reaktionslösung bei 4 °C gelbe Kristallplättchen. Die Kristallstruktur von und $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{rac-}\beta\text{-Manp1,2,3,4H}_4)] \cdot 9,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

Mannose liegt im Komplex mit Pd-en ähnlich wie Lyxose als Tetraolat vor, wobei die beiden Diolato-Gruppen O1/O2 und O3/O4 an Palladium unter Ausbildung von Chelat-Fünfringen binden. Mannose liegt in der β -Pyranose-Form vor, es handelt sich um eine annähernd ideale Sesselkonformation. Die Pd-O-Abstände liegen bei ca. 2,00 Å und die Pd-N-Abstände bei ca. 2,02 Å, was typisch für Pd(en)-Polyolato-Verbindungen ist. Der Torsionswinkel der *cis*-Diolato-Gruppe ist mit $-46,9(4)^\circ$ etwas kleiner als bei der *trans*-Diolato-Gruppe, wo er $54,7(3)^\circ$ beträgt. Diese Werte liegen im Bereich der für den Komplex von Lyxose mit Pd-en bestimmten Werte und sie sind auch mit den bisherigen Torsionswinkeln bei Polyolato-Komplexen mit Pd-en vergleichbar.^[37]

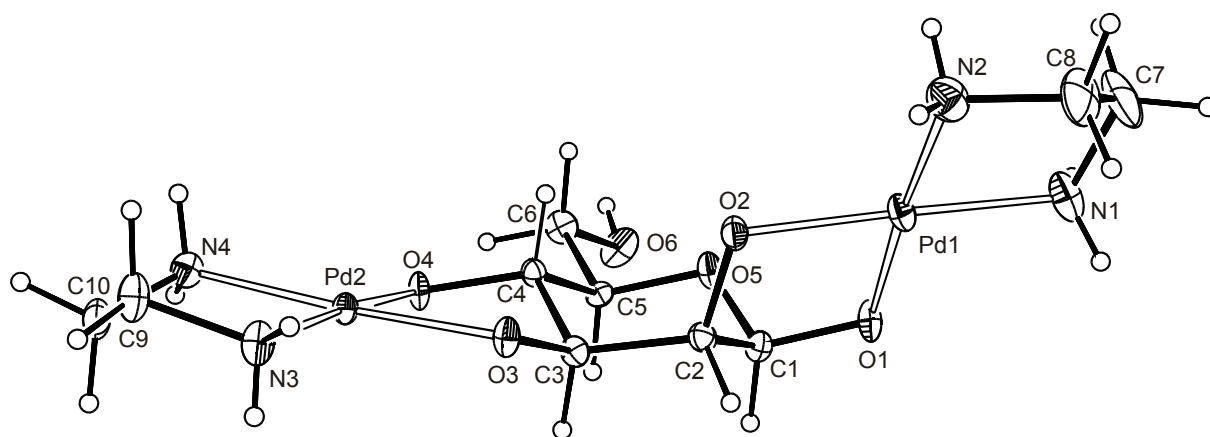


Abbildung 2.9: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)]$ in **2**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Pd1-O1 1,988(2); Pd1-O2 2,008(2); Pd1-N1 2,011(3); Pd1-N2 2,042(3); Pd2-O3 2,016(2); Pd2-O4 2,007(2); Pd2-N3 2,026(3); Pd2-N4 2,033(3); O1-Pd1-O2 85,11(9); O1-Pd1-N1 93,26(11); O2-Pd1-N1 178,21(12); O1-Pd1-N2 175,96(12); O2-Pd1-N2 97,97(11); N1-Pd1-N2 83,63(13); O3-Pd2-O4 85,89(9); O4-Pd2-N3 174,44(11); O3-Pd2-N3 95,93(11); O4-Pd2-N4 95,07(11); O3-Pd2-N4 176,07(11); N3-Pd2-N4 83,47(12); Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2: $-46,9(4)$; O3-C3-C4-O4: $54,7(3)$; Faltungsparameter des Pyranose-Ringes^[39]: $Q = 0,598(3)$ Å; $\theta = 174,0(3)^\circ$; $\phi = 127(3)^\circ$.

Im Folgenden wird untersucht, ob bei Lösungen von Mannose in Pd-en das in Abbildung 2.9 abgebildete Molekül der Verbindung **2** die Hauptspezies ist und ob es noch weitere Verbindungen gibt, die im Gleichgewicht vorliegen. Dazu werden ^{13}C -NMR-Spektren, ^1H -NMR-Spektren, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-Spektren und $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektren herangezogen. Die Auswertung dieser Spektren ergibt, dass das in Abbildung 2.9 dargestellte Molekül auch in Lösung

die Hauptspezies ist und dass weitere Koordinations-Verbindungen der Mannose lediglich einen Anteil von unter 3 % haben. Die Verschiebungen der Signale sind im Einzelnen in Tabelle 2.7 angegeben.

Tabelle 2.7.: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Mannose in Pd-en im Molverhältnis Mannose:Pd von 1:3. Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexierter D-Mannose^[40] sind als $\Delta\delta$ -Werte angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	
[(en) ₂ Pd ₂ (β-D-Manp1,2,3,4H ₄)]	δ	108,2	86,0	84,3	75,5	76,8	62,1	
	Δδ	13,0	13,3	9,8	7,4	−0,8	−0,4	
		H1	H2	H3	H4	H5	H61	H62
	δ	4,18	3,76	3,3	3,3	3,06	3,59	3,78

b) Reaktion von Pd-en mit D-Arabinose

Arabinose unterscheidet sich von Lyxose in der Stellung des Atoms O3. Betrachtet man die Pyranose-Form, so ist eine vergleichbare Koordination wie bei Lyxose im β -Anomer möglich, lediglich O3/O4 stehen bei der Arabinose nun *cis*. Lässt man Aceton in Lösungen von D-Arabinose in Pd-en mit mindestens der doppelten Menge Palladium eindiffundieren, so erhält man gelbe Kristallplättchen der Verbindung [(en)₂Pd₂(β -D-Arap1,2,3,4H₄)] · 5 H₂O (**3**). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

D-Arabinose liegt in der $^4\text{C}_1$ -Form als β -Pyranose vor. Die beiden (en)Pd-Einheiten koordinieren über O1/O2 bzw. O3/O4. Es handelt sich jeweils um eine *cis*-Koordination, wodurch beide Torsionswinkel ca. 45° betragen, während der Torsionswinkel O3-C3-C4-O4 mit den *trans*-ständigen koordinierenden O-Atomen der Lyxose und der Mannose mit ca. 55° deutlich größer ist. Die ideale Sesselkonformation ist kaum verzerrt. Die Pd-O-Bindungslängen liegen bei ca. 2,00 Å, die Pd-N-Bindungslängen bei ca. 2,05 Å. Palladium ist annähernd quadratisch-planar umgeben. Die N-Pd-N-Winkel und O-Pd-O-Winkel sind durch die Chelatbrücken etwas kleiner als 90°, die *cis*-ständigen O-Pd-N-Winkel daher etwas größer als 90°.

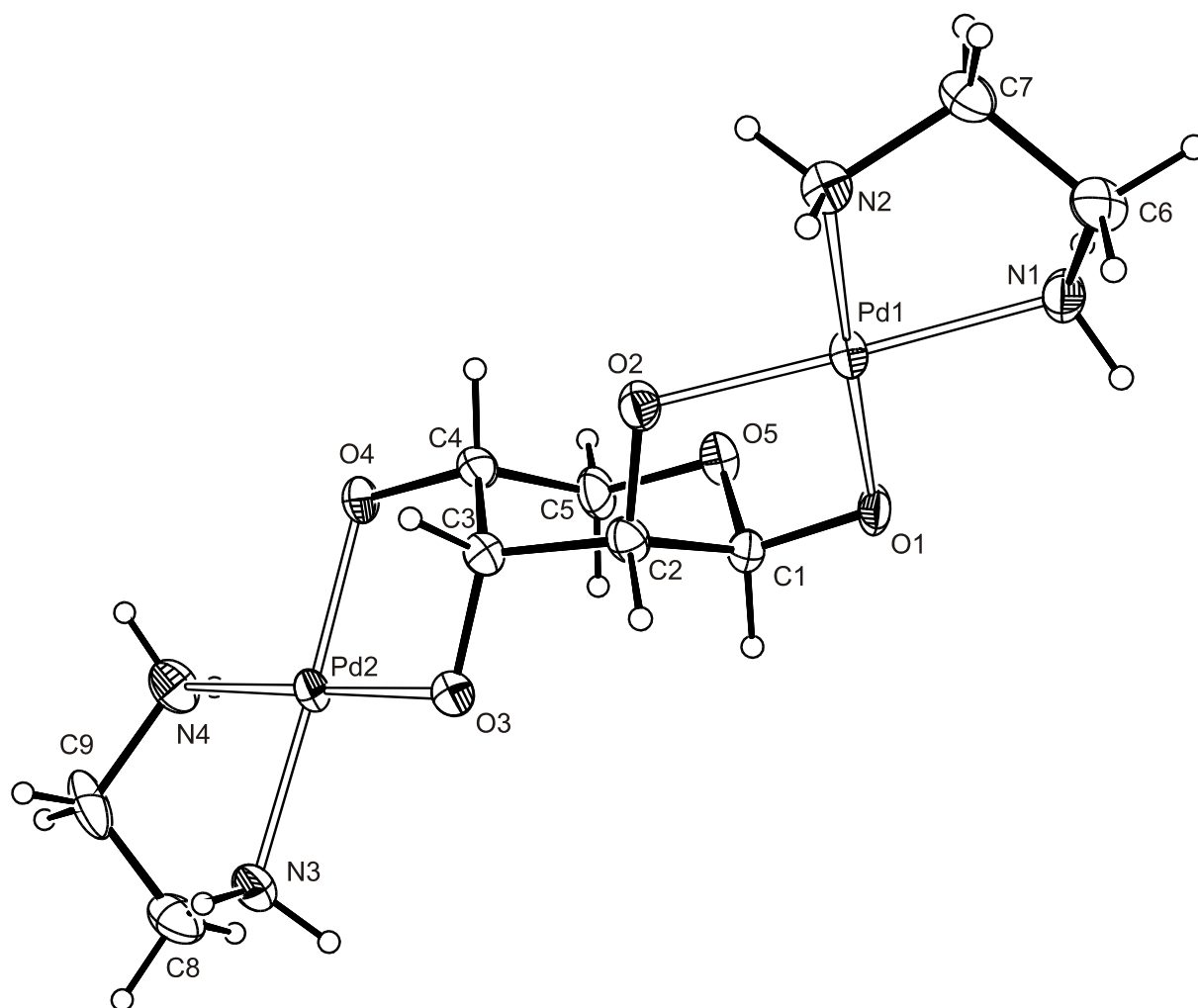


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Arap1,2,3,4H}_4)]$ in **3**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°) (Es werden je zwei Werte für die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit angegeben.): Pd1-O1 1,994(6), 2,003(6); Pd1-O2 2,000(5), 2,008(5); Pd1-N1 2,046(6), 2,052(6); Pd1-N2 2,051(7), 2,043(7); Pd2-O3 1,994(5), 2,007(5); Pd2-O4 1,995(5), 2,002(5); Pd2-N3 2,051(7), 2,038(7); Pd2-N4 2,049(6), 2,056(7); O1-Pd1-O2 85,4(2), 84,5(2); O1-Pd1-N1 95,3(2), 95,7(2); O2-Pd1-N1 178,7(3), 178,3(3); O1-Pd1-N2 177,3(3), 178,2(3); O2-Pd1-N2 95,9(2), 96,4(2); N1-Pd1-N2 83,5(3), 83,4(3); O3-Pd2-O4 86,1(2), 86,2(2); O4-Pd2-N3 177,2(3), 177,1(3); O3-Pd2-N3 96,3(3), 96,1(3); O4-Pd2-N4 94,0(2), 94,1(2); O3-Pd2-N4 178,9(3), 178,8(3); N3-Pd2-N4 83,5(3), 83,6(3); Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2: 45,4(8), 45,4(8); O3-C3-C4-O4: 45,8(8), 44,8(8); Faltungsparameter der Pyranose-Ringe^[39]: $Q = 0,570(9)$ Å, $0,563(9)$ Å; $\theta = 10,0(9)^\circ$, $11,2(9)^\circ$; $\phi = 331(5)^\circ$, $332(5)^\circ$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von D-Arabinose in Pd-en ist eine deutliche Hauptspezies zu erkennen, daneben kann noch ein zweiter Signalsatz zugeordnet werden. Es handelt sich bei beiden Formen um dimetallierte Arabinopyranose. Die Hauptspezies kann man dem Molekül aus Abbildung 2.10 zuordnen, der β -Pyranose-Form. Die deutlich intensitätsschwächeren Signale kann man der Arabinose in der α - $^1\text{C}_4$ -Form zuordnen, denn in der α - $^4\text{C}_1$ -Form wäre eine Koordination an der *trans*-diaxialen Position an den O-Atomen O1/O2 nicht möglich (Abbildung 2.11, 2.12).

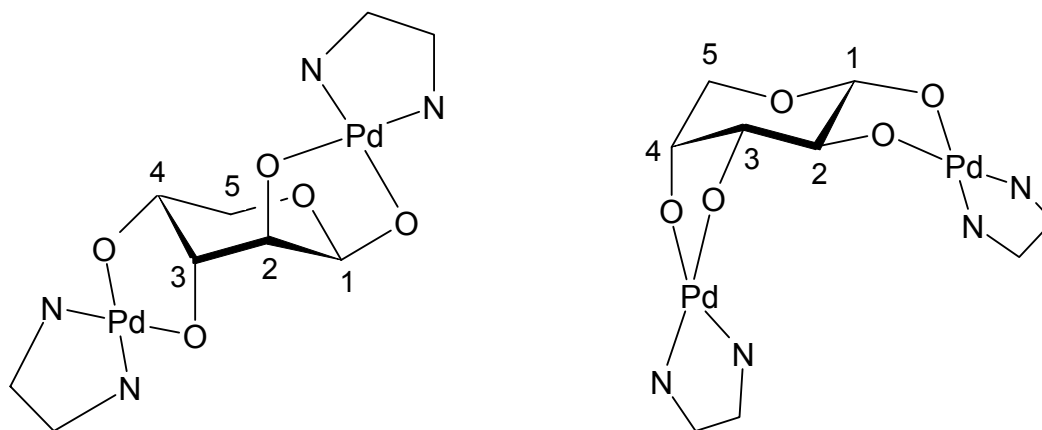


Abbildung 2.11: Mögliche Koordination der D-Arabinose in der Pyranose-Form an zwei Pd(en)-Fragmente. Links: β - 4C_1 -Pyranose-Form, rechts: α - 1C_4 -Pyranose-Form.

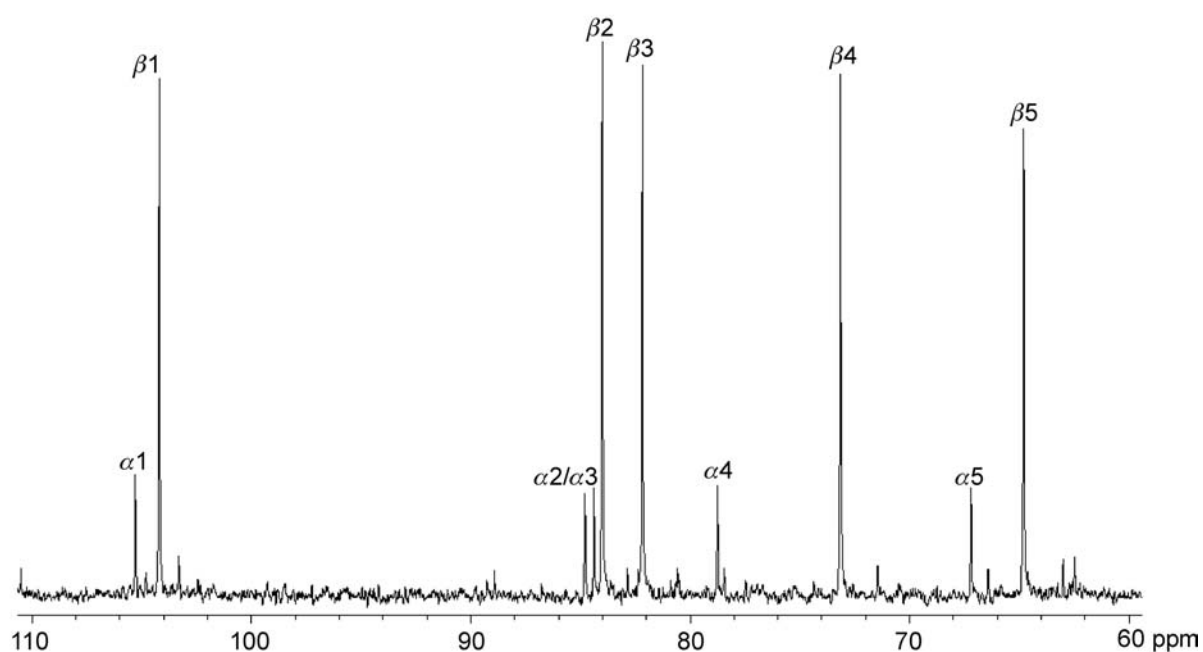


Abbildung 2.12: ^{13}C -NMR-Spektrum von D-Arabinose in Pd-en. Der Signalsatz β bezieht sich auf die zweimal an Palladium koordinierende Arabinose in der β -Pyranose-Form, der intensitätsschwächere Signalsatz α auf die α - 1C_4 -Form. Die Ziffern beziehen sich auf die in Abbildung 2.11 beschrifteten C-Atome.

Die Zuordnung der Signale kann durch ein $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiment (Abbildung 2.13) und durch ein $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-Experiment (Abbildung 2.14) erfolgen. Hierbei kann man gesichert nur die Signale der intensitätsstärkeren Verbindung β zuordnen.

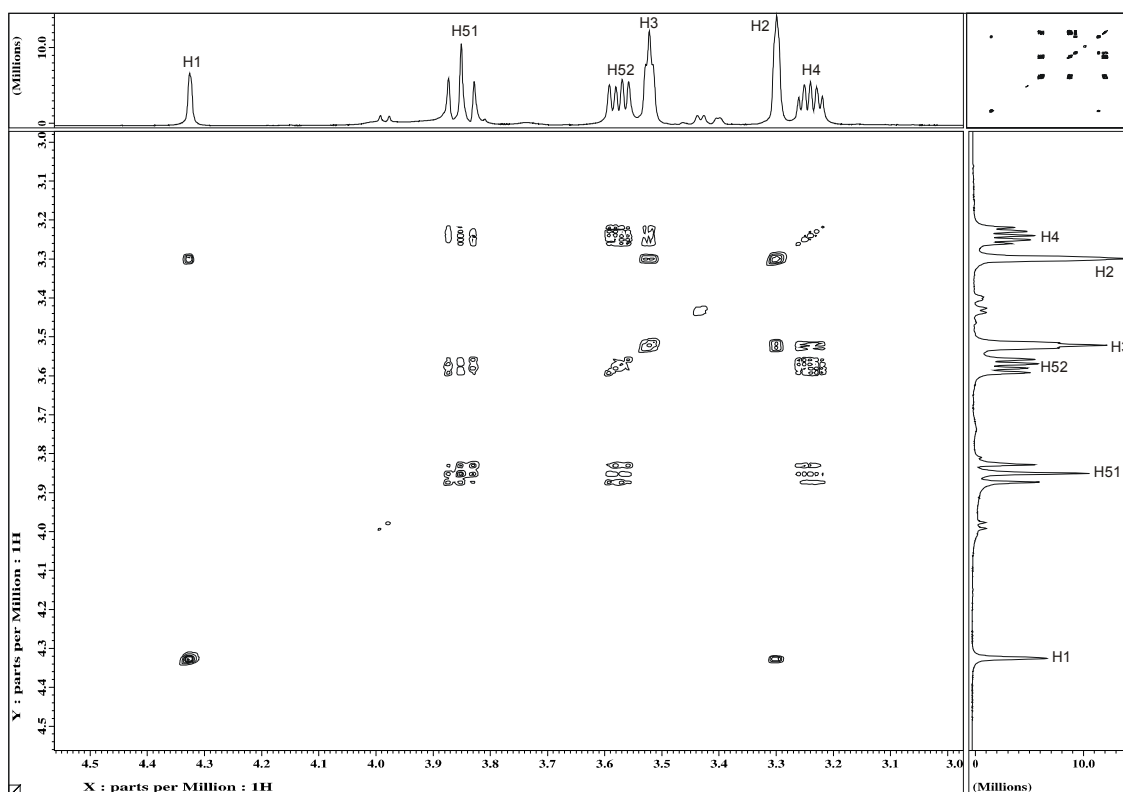


Abbildung 2.13: $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY von D-Arabinose in Pd-en. Zu sehen sind die cross-Peaks, die durch die 2J - und 3J -Kopplung der H-Atome der Arabinose des in Abbildung 2.10 dargestellten Moleküls entstehen. Die Numerierung der H-Atome bezieht sich dabei auf dieselbe Numerierung wie bei den C-Atomen. Die beiden an C5 bindenden H-Atome werden mit H51 und H52 bezeichnet.

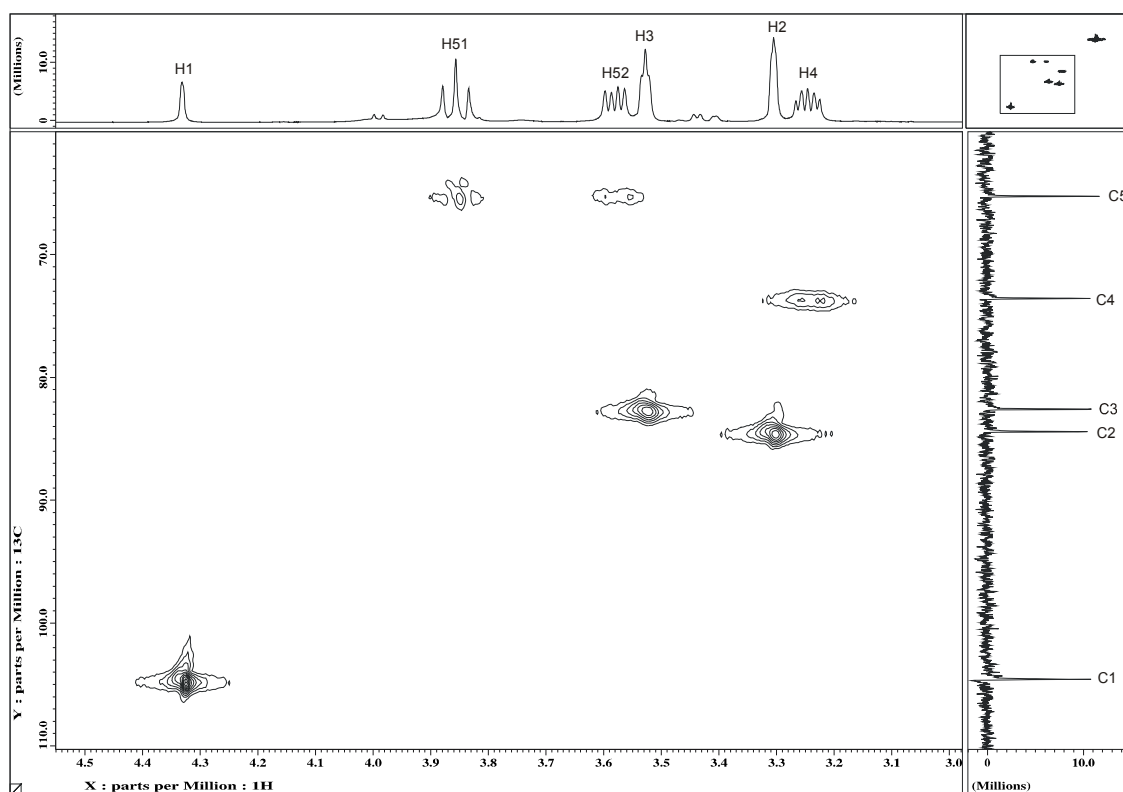


Abbildung 2.14: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-Spektrum von D-Arabinose in Pd-en. Man erkennt die 1J -Kopplung der jeweils aneinander gebundenen C- und H-Atome.

Man erkennt im HMQC-Spektrum lediglich für ein C-Atom (C5) Kopplungen zu zwei H-Atomen, da es das einzige Methylen-C-Atom ist. Die beiden H-Atome koppeln im COSY-Spektrum miteinander und mit dem H-Atom H4. Durch die Zuordnung des H-Atoms H4 kann im HMQC-Spektrum das C-Atom C4 zugeordnet werden usw. Charakteristisch ist jeweils auch noch das am weitesten tieffeldverschobene C-Atom C1 bzw. das H-Atom H1. Da die Signale im ^1H -Spektrum bei deutlich unterschiedlichem Feld erscheinen, kann man die einzelnen Signale auch noch genauer auswerten. Erwartungsgemäß beobachtet man für die ^3J -Kopplungen der Protonenpaare H1/H2, H2/H3 und H3/H4 lediglich Kopplungskonstanten von ca. 2–3 Hz, da der Torsionswinkel bei ca. 60° liegt und somit nach der Karplus-Kurve^[41] die Kopplungskonstante ca. 2–5 Hz beträgt. Die Kopplungskonstante von H4 zu H51 beträgt ca. 5 Hz, was der Kopplung zum äquatorialen H-Atom an C5 entspricht, da hier der Torsionswinkel ca. 60° beträgt. Der Torsionswinkel H4-C4-C5-H52 beträgt ca. 180° . Nach der Karplus-Kurve ist die Kopplungskonstante mit 10–15 Hz hier deutlich größer und man beobachtet daher auch eine Kopplungskonstante von 11 Hz. Die Kopplungskonstante der geminalen H-Atome H51 und H52 beträgt ca. 11 Hz. Die genauen Signallagen sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

Tabelle 2.8.: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ/ppm) von D-Arabinose in Pd-en. Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexierter D-Arabinose^[40] sind als $\Delta\delta$ -Werte angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Die Verschiebungen im ^1H -Spektrum der intensitätsschwächeren Form kann nicht genau ausgewertet werden. Die genaue Zuordnung der Signale C2/C3 bei der α -Form ist unklar. Unter den Verschiebungen der ^1H -Signale ist die Signalmultiplizität angegeben. d: Dublett, dd: Dublett von Dubletts, ddd: Dublett von Dubletts von Dubletts.

		C1	C2	C3	C4	C5	
[(en) ₂ Pd ₂ (<i>β</i> -D-Arap1,2,3,4H ₋₄)]	<i>δ</i>	104,2	84,1	82,3	73,2	64,8	
	<i>Δδ</i>	10,1	14,1	12,2	3,2	0,8	
[(en) ₂ Pd ₂ (<i>α</i> -D-Arap1,2,3,4H ₋₄)]	<i>δ</i>	105,4	84,4/	84,4/	78,8	67,2	
	<i>Δδ</i>	7,2	84,8	84,8	8,8	-0,7	
			11,0/	10,4/			
			11,4	10,8			
		H1	H2	H3	H4	H51	H52
[(en) ₂ Pd ₂ (<i>β</i> -D-Arap1,2,3,4H ₋₄)]	<i>δ</i>	4,32	3,28	3,52	3,24	3,85	3,58
		d	dd	dd	ddd	dd	dd

c) Reaktion von Pd-en mit D-Ribose

Da O2 bei Ribopyranose in der 4C_1 -Pyranose-Form äquatorial steht, ist eine Koordination von O1/O2 an eine Pd(en)-Einheit *cis*-ständig oder auch *trans*-ständig möglich (Abbildung 2.15).

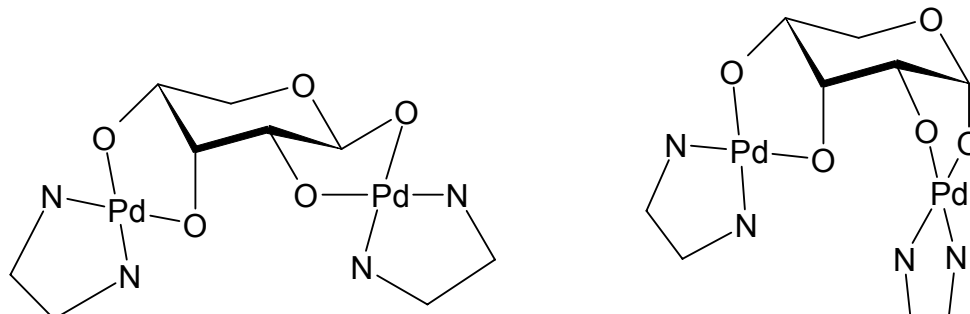


Abbildung 2.15: Mögliche Koordination von Ribopyranose an zwei Pd(en)-Fragmente. Links: β -Pyranose, rechts: α -Pyranose.

Tatsächlich weist das NMR-Spektrum der Ribose in Pd-en mit einem Überschuss Palladium ein komplexes Gemisch aus einfach und zweifach an Palladium koordinierter Ribose auf, wobei die Hauptspezies in Lösung auch in der Röntgenstruktur von $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-Ribp1,2,3,4H}_4)] \cdot 6,5 H_2O$ (**4**) wiederzufinden ist (Abbildung 2.16).

Es handelt sich hierbei um dimetallierte β -D-Ribopyranose. Zwei Pd(en)-Einheiten koordinieren an die deprotonierten Diolato-Gruppen O1/O2 und O3/O4 der Ribose. Die Torsionswinkel O-C-C-O der an Palladium koordinierenden Diolate betragen wieder ca. 50° . Auch die Pd-N und Pd-O-Bindungslängen betragen ca. 2,0 Å. Die quadratisch-planare Umgebung des Palladiums wird durch die Ethylenbrücken der Diolato- und Diaminogruppen ein wenig verzerrt.

Die NMR-Signale können durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie zugeordnet werden (Tabelle 2.9). Die Multipletts im 1H -NMR-Spektrum können wegen Signalüberlagerungen größtenteils nicht ausgewertet werden. Durch Integration der Signale der H-Atome H1 kann ein α : β -Verhältnis von ca. 1:2,5 bestimmt werden. Andere Ribose-Konfigurationen besitzen einen zu geringen Mengenanteil um gesichert nachgewiesen zu werden.

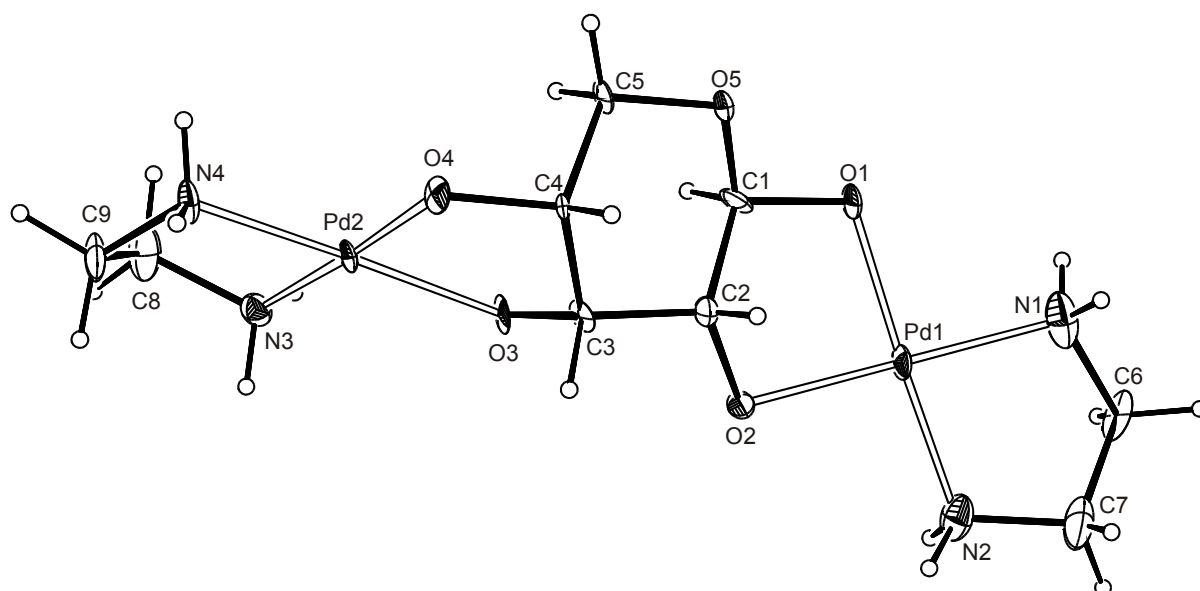


Abbildung 2.16: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-Ribp1,2,3,4H}_4)]$ in **4**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°) (Es werden je zwei Werte für die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit angegeben.): Pd1-O1 2,018(8), 2,011(9); Pd1-O2 2,011(8), 2,021(5); Pd1-N1 2,028(11), 2,011(7); Pd1-N2 2,033(12), 2,001(12); Pd2-O3 2,000(8), 2,024(8); Pd2-O4 2,007(9), 1,999(9); Pd2-N3 2,027(11), 2,038(10); Pd2-N4 2,026(12), 2,028(10); O1-Pd1-O2 84,6(4), 85,6(4); O1-Pd1-N1 98,1(4), 93,9(5); O2-Pd1-N1 176,8(5), 176,3(4); O1-Pd1-N2 174,7(4), 177,2(4); O2-Pd1-N2 95,0(4), 97,0(4); N1-Pd1-N2 82,4(5), 83,6(6); O3-Pd2-O4 85,1(4), 86,0(3); O4-Pd2-N3 178,1(4), 176,9(4); O3-Pd2-N3 96,6(4), 97,0(4); O4-Pd2-N4 94,5(4), 93,0(4); O3-Pd2-N4 179,5(5), 177,5(5); N3-Pd2-N4 83,9(5), 84,0(4); Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2: -51,1(12), -56,3(13); O3-C3-C4-O4: 50,3(13), 48,0(13); Faltungsparemeter der Pyranose-Ringe^[39]: $Q = 0,596(14)$ Å, $0,622(14)$ Å; $\theta = 8,5(13)^\circ$, $3,2(12)^\circ$.

Tabelle 2.9.: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ/ppm) von D-Ribose in Pd-en. Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexierter D-Ribose^[40] sind als $\Delta\delta$ -Werte angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Unter den Verschiebungen der ^1H -Signale ist die Signalmultiplizität angegeben. d: Dublett, m: Multiplett. Wegen Signalüberlagerungen können nicht alle Signale von $[(en)_2Pd_2(\alpha\text{-D-Ribp1,2,3,4H}_4)]$ gesichert zugeordnet werden. Deswegen ist die α -Form nicht tabelliert.

		C1	C2	C3	C4	C5		
[(en) ₂ Pd ₂ (β-D-Ribp1,2,3,4H ₄)]	δ	101,7	82,0	83,9	77,4	66,3		
	Δδ	6,4	9,5	13,5	8,7	1,8		
		H1	H2	H3	H4	H51	H52	
	δ	4,70	3,1	3,9	3,1	4,10	3,5	
		d	m	m	m	m	m	

d) Reaktion von Pd-en mit D-Glucose

Glucose besitzt drei Konfigurationen, die mit zwei Pd(en)-Fragmenten unter Ausbildung zweier 1,2-Diolate reagieren können (Abbildung 2.17).

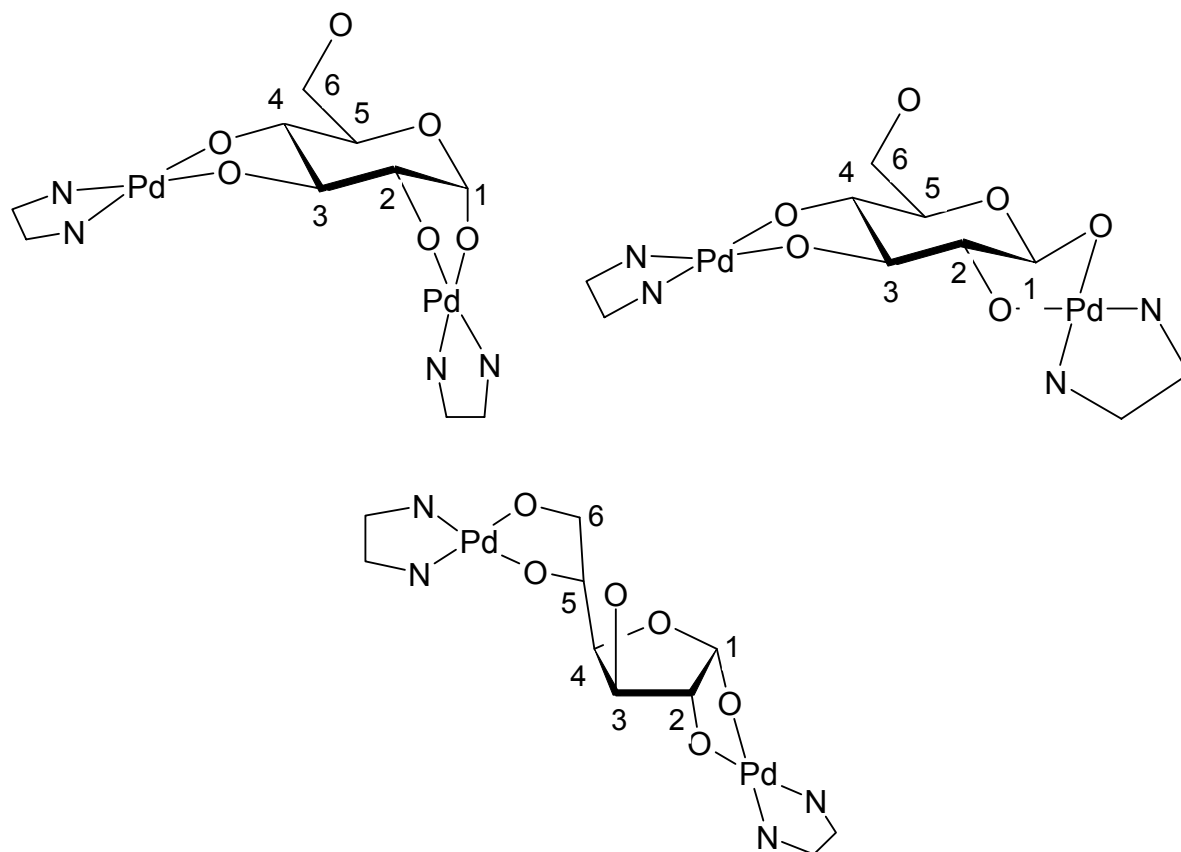


Abbildung 2.17: Mögliche Koordination der D-Glucose an zwei Pd(en)-Fragmente. links, oben: α -Pyranose; rechts, oben: β -Pyranose; unten: α -Furanose. Es sind keine H-Atome eingezeichnet, also auch die H-Atome an unkoordinierten O-Atomen fehlen in den Abbildungen.

Läßt man Aceton in Lösungen von D-Glucose in Pd-en eindiffundieren, wobei zumindest die doppelte molare Menge an Palladium vorhanden ist, so entstehen sehr kleine gelbe Kristallplättchen. Die Strukturanalyse zeigt D-Glucose in der α -Pyranose-Form $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2,3,4H}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**), Abbildung 2.18).

Die Glucose koordiniert über die beiden Diolato-Gruppen O1/O2 und O3/O4 an Palladium. Der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 an der *cis*-ständigen Diolato-Gruppe ($42,5(19)^\circ$) ist deutlich kleiner als der Torsionswinkel O3-C3-C4-O4 an der *trans*-ständigen Diolato-Gruppe ($-50(2)^\circ$). Bindungswinkel und Bindungsabstände sind mit denen der bereits beschriebenen Pd(en)-Polyolato-Komplexe vergleichbar.

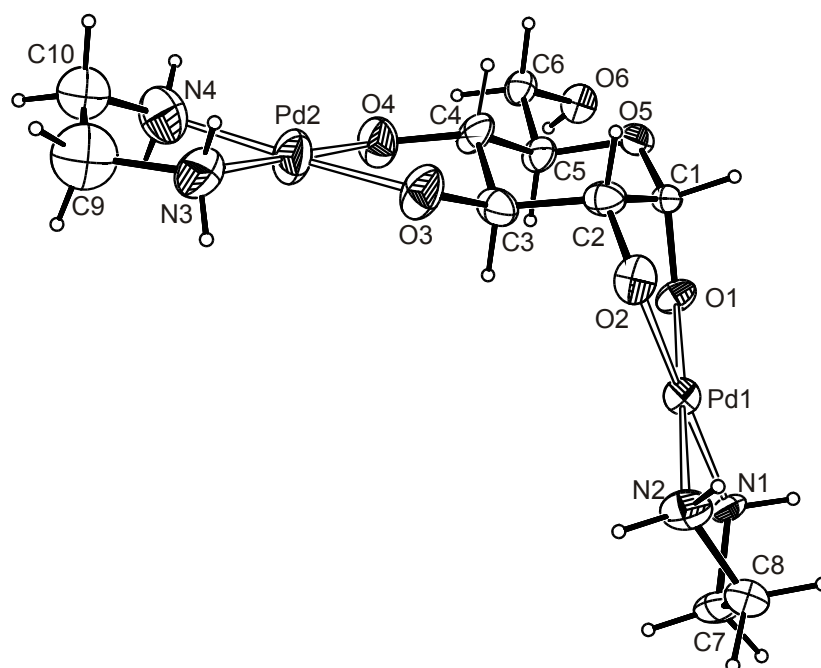


Abbildung 2.18: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2,3,4H}_4)]$ in **5**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (C9 und C10 wurden isotrop verfeinert). Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 1,995(11); Pd1-O2 1,999(12); Pd1-N1 2,024(13); Pd1-N2 2,040(14); Pd2-O3 1,976(13); Pd2-O4 2,040(13); Pd2-N3 2,009(18); Pd2-N4 2,03(2); O1-Pd1-O2 83,5(5); O1-Pd1-N1 97,1(5); O2-Pd1-N1 178,9(6); O1-Pd1-N2 178,3(7); O2-Pd1-N2 97,5(6); N1-Pd1-N2 81,9(6); O3-Pd2-O4 84,2(5); O4-Pd2-N3 179,7(9); O3-Pd2-N3 96,0(7); O4-Pd2-N4 97,6(7); O3-Pd2-N4 176,5(10); N3-Pd2-N4 82,2(8); Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2: 42,5(19); O3-C3-C4-O4: -50(2); Faltungsparameter^[39]: $Q = 0,560(17)$ Å; $\theta = 10,6(18)^\circ$; $\phi = 262(9)^\circ$.

Untersucht man die Lösung mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, so erkennt man, dass praktisch ausschließlich zwei Verbindungen entstanden sind (Abbildung 2.19).

Mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie kann man die beiden Signalsätze eindeutig zweimal an Palladium koordinierender α -D-Glucopyranose und zweimal an Palladium koordinierender β -D-Glucopyranose zuordnen (Tabelle 2.10). Dies gelingt durch den Vergleich der ^3J -Kopplungskonstanten der an den C-Atomen C1 und C2 gebunden H-Atome. Bei der α -D-Glucopyranose beträgt der Torsionswinkel H1-C1-C2-H2 ca. 60° und man misst daher die kleine Kopplungskonstante 3,9 Hz. Derselbe Torsionswinkel beträgt bei der β -D-Glucopyranose ca. 180° und man misst daher die größere Kopplungskonstante 7,3 Hz. Integration der jeweiligen Signale im ^1H -NMR-Spektrum ergibt ein α : β -Verhältnis von ca. 2:1. Weitere Verbindungen sind auch im ^1H -NMR-Spektrum nur sehr undeutlich zu erkennen und haben einen Mengenanteil von weniger als 1 %.

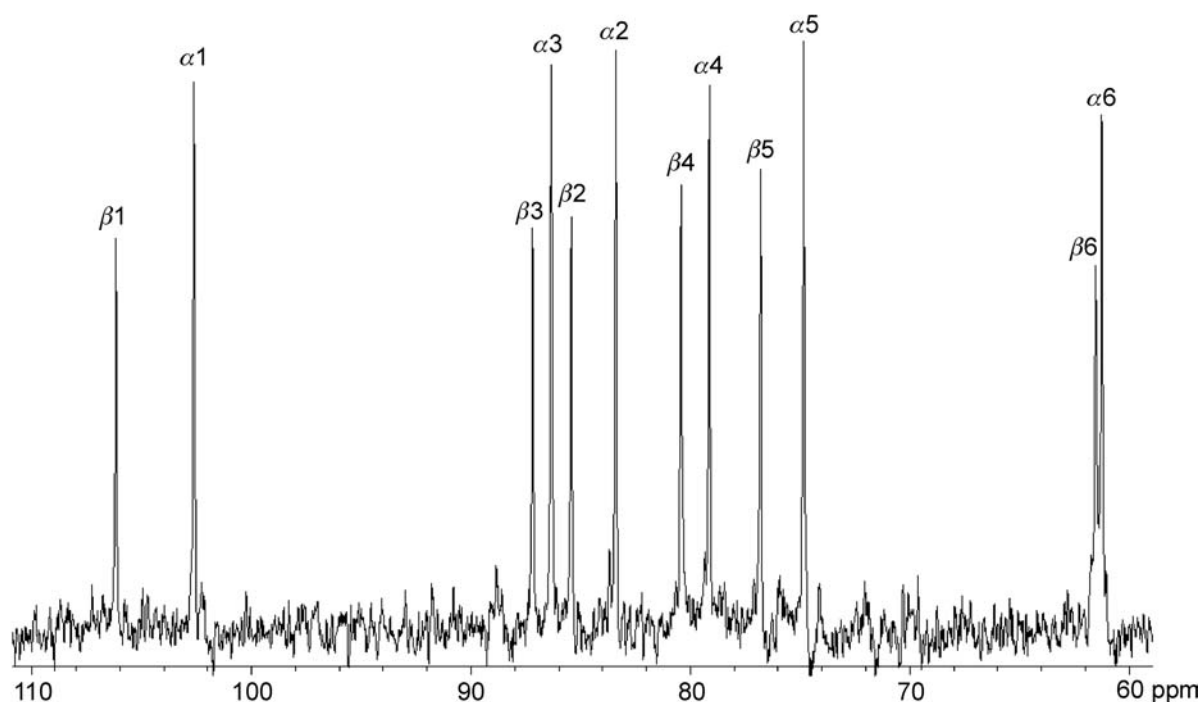


Abbildung 2.19: ^{13}C -NMR-Spektrum von D-Glucose in Pd-en im D-Glucose:Pd-Verhältnis von 1:3. Der Signalsatz α bezieht sich auf die zweimal an Palladium koordinierende α -D-Glucopyranose, der intensitätsschwächere Signalsatz β auf die β -D-Glucopyranose. Die Ziffern beziehen sich auf die in Abbildung 2.17 beschrifteten C-Atome.

Tabelle 2.10: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ/ppm) von D-Glucose in Pd-en. Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexierter D-Glucose^[40] sind als $\Delta\delta$ -Werte angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Unter den Verschiebungen der ^1H -Signale ist die Signalmultiplizität angegeben. d: Dublett, dd: Dublett von Dubletts, m: Multiplett.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	
[(en) ₂ Pd ₂ (<i>α</i> -D-Glcp1,2,3,4H ₋₄)]	<i>δ</i>	102,6	83,4	86,3	79,1	74,8	61,2	
	<i>Δδ</i>	9,0	10,4	12,1	8,0	1,9	−0,9	
[(en) ₂ Pd ₂ (<i>β</i> -D-Glcp1,2,3,4H ₋₄)]	<i>δ</i>	106,2	85,4	87,2	80,4	76,8	61,5	
	<i>Δδ</i>	8,8	9,8	10,0	9,3	−0,6	−0,8	
		H1	H2	H3	H4	H5	H61	H62
[(en) ₂ Pd ₂ (<i>α</i> -D-Glcp1,2,3,4H ₋₄)]	<i>δ</i>	4,90	2,66	4,19	2,89	3,68	3,52	3,66
		d	dd	dd	dd	m	dd	m
[(en) ₂ Pd ₂ (<i>β</i> -D-Glcp1,2,3,4H ₋₄)]	<i>δ</i>	4,23	2,89	3,18	2,92	3,20	3,45	3,66
	(B)	d	m	m	m	m	dd	m

e) Reaktion von Pd-en mit D-Galactose

D-Galactose kann als α -Pyranose, β -Pyranose oder als α -Furanose zweimal an ein (en)Pd-Fragment koordinieren, wenn man 1,2-Diolato-Koordination voraussetzt (Abbildung 2.20).

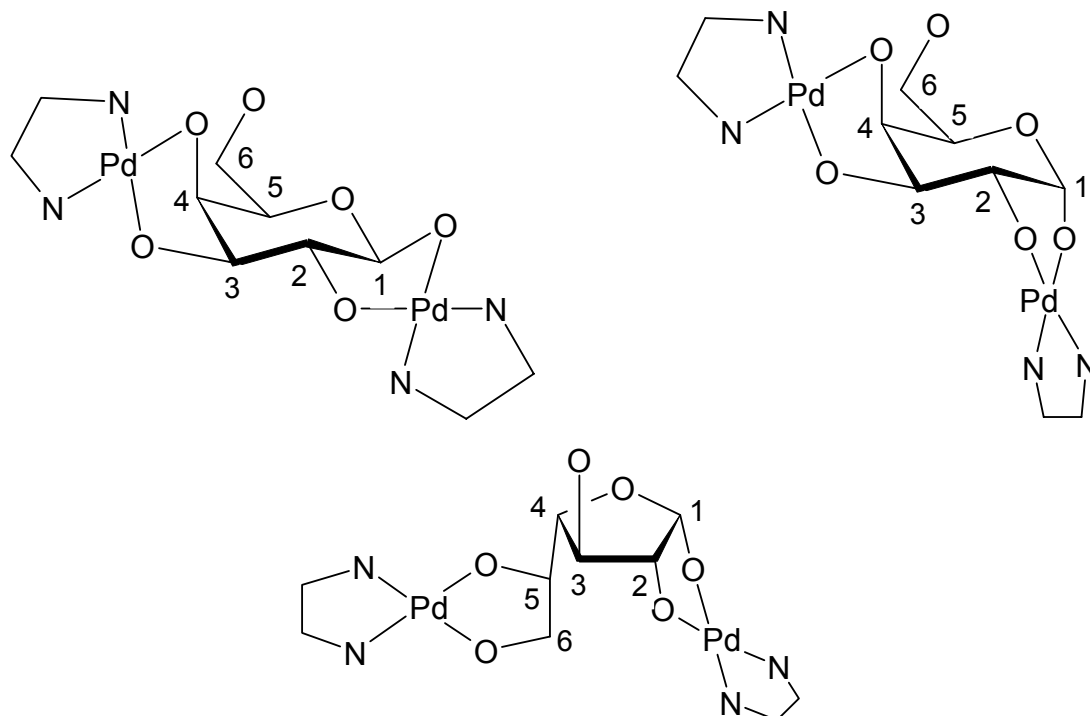


Abbildung 2.20: Mögliche Koordination der D-Galactose an zwei Pd(en)-Fragmente. links, oben: β -Pyranose; rechts, oben: α -Pyranose; unten: α -Furanose.

Läßt man in Lösungen von D-Galactose in Pd-en mit einem Überschuss Palladium Aceton eindiffundieren, so erhält man innerhalb von drei Tagen gelbe Kristallplättchen. Die Kristallstruktur von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Gal}\beta\text{1,3,5,6H}_4)] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**6**) ist in Abbildung 2.21 abgebildet.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt D-Galactose in der β -Furanose-Form. Zwei Pd(en)-Fragmente koordinieren über die Diolato-Gruppen O1/O3 bzw. O5/O6. Somit ist gerade die Form der Galactose kristallisiert, die keine Möglichkeit zur Koordination an zwei Pd(en)-Fragmente über 1,2-Diolato-Gruppen besitzt. Der Grund für die deutlich erhöhte Stabilität dieser Form mit einer 1,3-Diolato-Koordination ist die Möglichkeit der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung O2-H82...O5, die als Akzeptor ein deprotoniertes Alkoxid besitzt und somit sehr günstig ist. Der Abstand O2...O5 ist mit 2,551(6) Å daher sehr kurz. Der O-Pd-O-Winkel bei der 1,3-Diolato-Koordination ist mit 95,6(2)° um ca. 10° größer als bei der 1,2-Diolato-Koordination. Dies kann mit dem größeren Abstand der beiden O-Atome erklärt werden. Die Konformation des Furanose-Ringes kann annähernd als Briefumschlag-Form beschrieben werden, wobei das Atom C2 die weggeklappte Ecke ist.

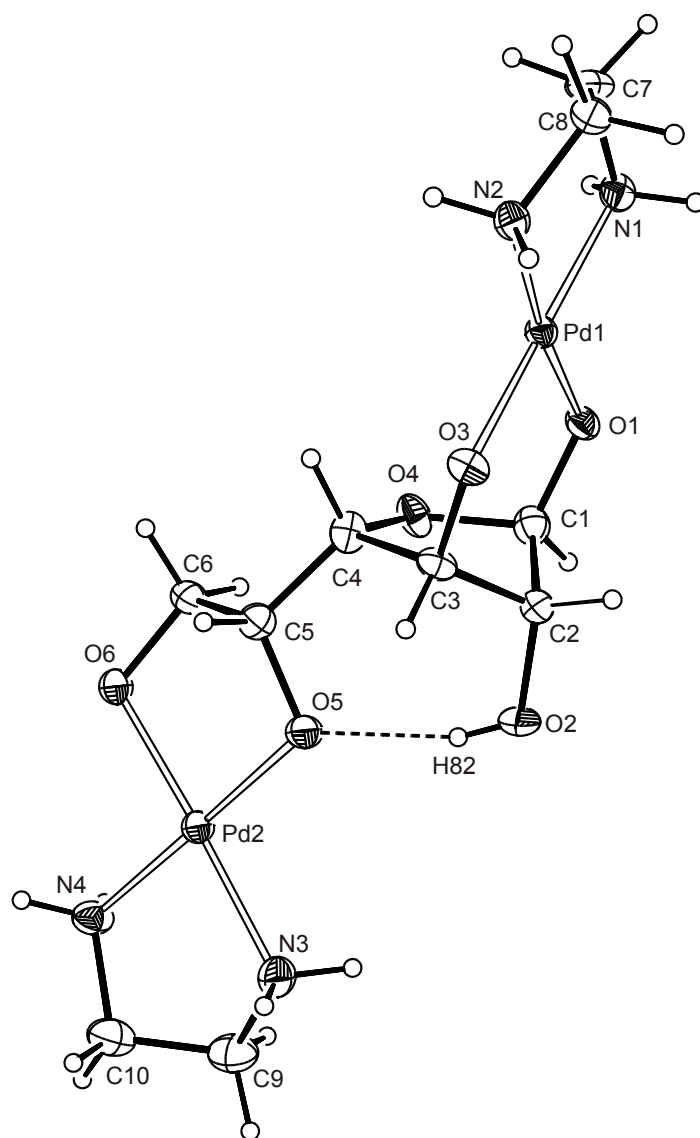


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-Gal}/1,3,5,6H_4)]$ in **6**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 2,007(4); Pd1-O3 2,011(4); Pd1-N1 2,040(5); Pd1-N2 2,036(5); Pd2-O5 2,011(4); Pd2-O6 1,990(4); Pd2-N3 2,047(5); Pd2-N4 2,018(5); O1-Pd1-O3 95,6(2); O1-Pd1-N1 89,2(2); O3-Pd1-N1 174,4(2); O1-Pd1-N2 173,4(2); O3-Pd1-N2 90,4(2); N1-Pd1-N2 84,7(2); O5-Pd2-O6 84,3(2); O6-Pd2-N3 177,4(2); O5-Pd2-N3 97,2(2); O6-Pd2-N4 94,0(2); O5-Pd2-N4 179,1(2); N3-Pd2-N4 83,6(2); Torsionswinkel (°): O5-C5-C6-O6: 49,8(7); Faltungsparameter für die Furanose^[39]: $Q = 0,409(6)$ Å; $\phi = 248,6(8)^\circ$.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von D-Galactose in Pd-en mit einem Überschuss Palladium weist eindeutig drei Hauptspezies auf (Abbildung 2.22). Diese können mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Eine vierte, deutlich intensitätsschwächere Spezies kann man ebenfalls erkennen.

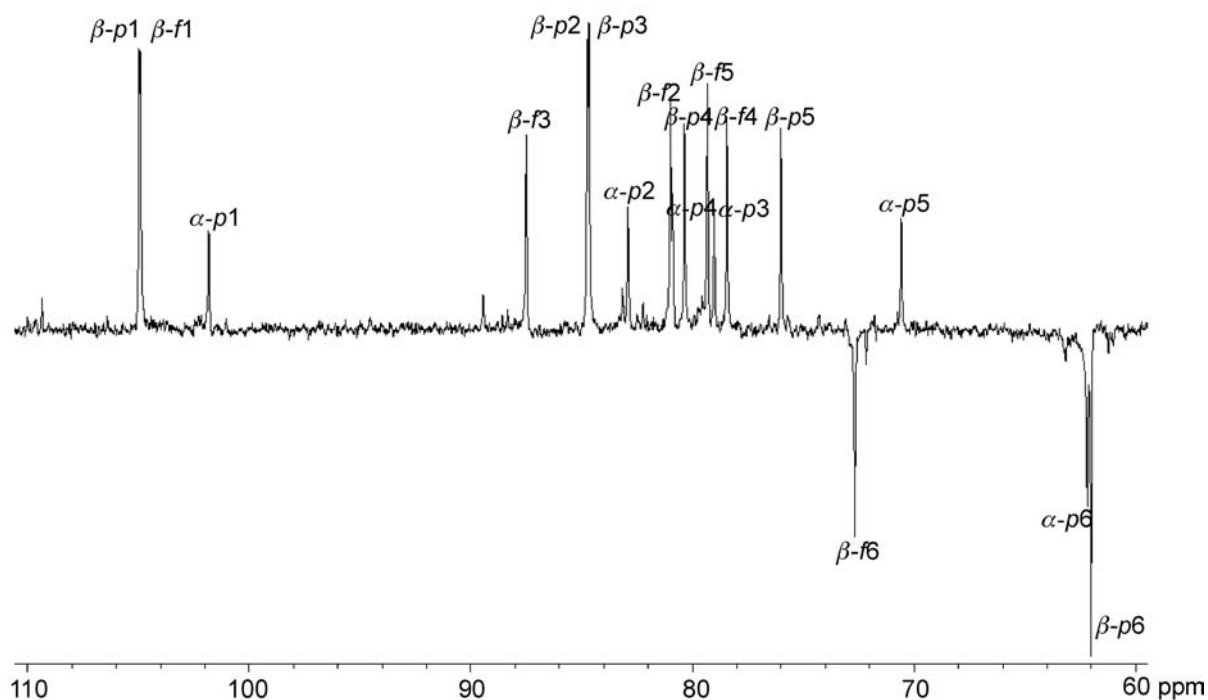


Abbildung 2.22: DEPT-135-NMR-Spektrum von D-Galactose in Pd-en im D-Galactose:Pd-Verhältnis von 1:3. Signale von C-Atomen aus CH-Gruppen weisen nach oben, Signale von C-Atomen aus CH₂-Gruppen nach unten. Der Signalsatz α -p bezieht sich auf die zweimal an Palladium koordinierende α -D-Galactopyranose, der Signalsatz β -p auf die zweimal an Palladium koordinierende β -D-Galactopyranose und der Signalsatz β -f auf die zweimal an Palladium koordinierende β -D-Galactofuranose. Die Ziffern beziehen sich auf die in Abbildung 2.20 beschrifteten C-Atome.

Somit können alle vier möglichen dimetallierten Spezies nebeneinander nachgewiesen werden. Dabei beträgt das Verhältnis der drei intensitätsstärkeren Signalsätze α -D-Galactopyranose : β -D-Galactopyranose : β -D-Galactofuranose $\approx 0,2 : 0,55 : 0,25$.

Betrachtet man im ¹H-NMR-Spektrum die Signale von H1 und deren Kopplungskonstanten zu H2, so findet man erwartungsgemäß eine sehr kleine Kopplungskonstante für das H1 bei α -D-Galactopyranose, da der Torsionswinkel ca. 60° beträgt. Bei der β -D-Galactopyranose beträgt dieser ca. 180°, wodurch die deutlich größere Kopplungskonstante von 7,6 Hz zu erklären ist. In Abbildung 2.21 wird deutlich, dass der Torsionswinkel H1-C1-C2-H2 bei der β -D-Galactofuranose ca. 90° beträgt. Somit ist die ³J-Kopplungskonstante sehr gering und man kann nur ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum auflösen.

Tabelle 2.11: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum (δ/ppm) von D-Galactose in Pd-en. Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexierter D-Galactose^[40] sind als $\Delta\delta$ -Werte angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Unter den Verschiebungen der ^1H -Signale ist für die H1-Atome die Signalmultiplizität angegeben. s: Singulett, d: Dublett.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	
[(en) ₂ Pd ₂ (α -D-Galp1,2,3,4H ₋₄)]	δ	101,9	83,0	79,1	80,9	70,6	62,2	
	$\Delta\delta$	8,3	13,2	8,4	10,1	-1,4	-0,5	
[(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Galp1,2,3,4H ₋₄)]	δ	105,0	84,8	84,7	80,4	76,1	62,1	
	$\Delta\delta$	7,1	11,4	10,4	10,2	-0,5	-0,4	
[(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Galf1,3,5,6H ₋₄)]	δ	105,0	81,0	87,6	78,3	79,4	72,7	
	$\Delta\delta^{[42]}$	3,2	-1,2	11,0	-4,5	7,9	9,1	
		H1	H2	H3	H4	H5	H61	H62
[(en) ₂ Pd ₂ (α -D-Galp1,2,3,4H ₋₄)]	δ	5,22	3,70	3,81	3,70	4,01	3,70	3,70
		s						
[(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Galp1,2,3,4H ₋₄)]	δ	4,26	4,05	2,86	3,53	3,61	3,70	3,70
		d						
[(en) ₂ Pd ₂ (β -D-Galf1,3,5,6H ₋₄)]	δ	4,59	3,42	4,20	3,27	3,70	3,56	3,25
		s						

2.2 Synthese von verschiedenen heteroleptischen Diamin-diolato-palladium(II)-Verbindungen

Nachdem die Fähigkeit von Pd-en, Cellulose zu lösen, gut untersucht ist und die Komplexbildung mit Polyolen nach überschaubaren Regeln erfolgt, stellt sich die Frage, ob eine Änderung des Amin-Liganden zu Änderungen in der Reaktivität und Selektivität des Palladium-Liganden gegenüber Polyolen führt.

Von analogen Kupfer(II)-Verbindungen ist bekannt, dass sich Cellulose sowohl in Cu-en als auch in Cu-NH₃ löst. Es ist daher zu prüfen ob es möglich ist, analog zu Pd-en, Pd-NH₃ (eine wässrige Lösung von [(NH₃)₂Pd(OH)₂]) herzustellen und ob Pd-NH₃ ebenfalls Cellulose lösen kann. Der Übergang zu den sterisch anspruchsvolleren Liganden Methylamin und Isopropylamin wird ebenfalls untersucht und es wird überprüft, ob sich die Koordination an Polyole und die Celluloselöslichkeit in Lösungen dieser Komplexe ändert.

2.2.1 Darstellung von neuen [(RNH₂)₂Pd(OH)₂]-Verbindungen

Die Darstellung von *trans*-Diammin-dichloro-palladium(II) auf dem Wege über das Vauquelinsche Salz, [Pd(NH₃)₄][PdCl₄], ist prinzipiell schon lange bekannt.^[43] Die Synthese von *trans*-[Pd(NH₃)₂(OH)₂] aus *trans*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] mit feuchtem Silber(I)-oxid wurde ebenfalls bereits beschrieben.^[44] Frühere Versuche zur Synthese von *trans*-[Pd(CH₃NH₂)₂Cl₂] scheiterten,^[45] die fleischfarbene Farbe der entstandenen Verbindung lässt vermuten, dass eine Verbindung vom Typ des Vauquelinschen Salzes, [Pd(CH₃NH₂)₄][PdCl₄], erhalten wurde. Die Isopropylamin-Verbindung *trans*-[Pd(*i*PrNH₂)₂Cl₂] konnte durch Erwärmung von [Pd(*i*PrNH₂)₄][PdCl₄] mit einem Überschuss Isopropylamin hergestellt werden.^[46]

Die folgende in dieser Arbeit optimierte Reaktionsführung kann für alle drei Verbindungen gewählt werden, die Ausbeuten liegen dabei stets über 90 % bzgl. PdCl₂ (Abbildung 2.23).

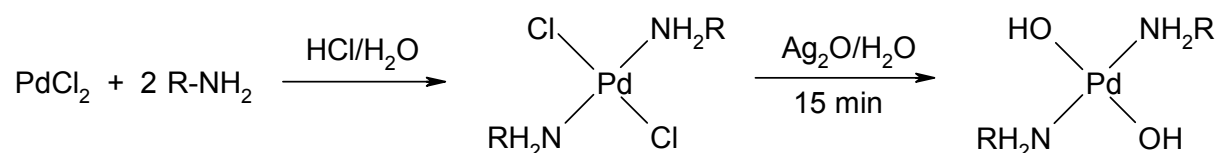


Abbildung 2.23: Reaktionsschema für die Herstellung von *trans*-[(RNH₂)₂Pd(OH)₂] aus PdCl₂ und dem jeweiligen Amin. R = H: *trans*-[Pd(NH₃)₂(OH)₂]; R = CH₃: *trans*-[Pd(CH₃NH₂)₂(OH)₂]; R = *i*Pr: *trans*-[Pd(*i*PrNH₂)₂(OH)₂].

Es entstehen je nach Konzentration gelbe (0,1 M) bis orangegelbe Lösungen (0,6 M). Sie absorbieren CO₂ an der Luft und sind deshalb unter Schutzgas herzustellen und umzusetzen. Die wässrigen Lösungen dieser Verbindungen sind nur begrenzt stabil und sollten deshalb möglichst sofort umgesetzt werden. Dabei fällt die Stabilität der jeweiligen wässrigen Lösungen von den [(RNH₂)₂Pd(OH)₂]-Verbindungen in der Reihe Isopropylamin > Methylamin > Ammoniak nochmals deutlich. Wässrige Lösungen von *trans*-[Pd(NH₃)₂(OH)₂] sind nur einen Tag bei 4 °C haltbar, dann beobachtet man den Ausfall eines orangeroten, bisher noch nicht

identifizierten, unlöslichen Feststoffes. Die Reaktionszeit von *trans*-Diammin-dichloropalladium(II) mit Silber(I)-oxid sollte auch keinesfalls 15 Minuten überschreiten. Die Herstellung der jeweiligen Dihydroxy-Komplexe als Feststoff gelingt nur im Falle der Isopropylamin-Verbindung durch Abziehen von Wasser, bei den Verbindungen mit Methylamin und Ammoniak erhält man ein nach Amin bzw. Ammoniak riechendes Öl. Die Löslichkeit von *trans*-[Pd(*i*PrNH₂)₂(OH)₂] in Wasser ist stark temperaturabhängig. Lässt man wässrige Lösungen mit Konzentrationen größer als 0,2 M bei 4 °C stehen, so bildet sich ein kristalliner oranger Feststoff. Nach mehrwöchiger Lagerung ist die überstehende Lösung praktisch farblos. Wird der Feststoff lediglich wenige Tage bei 4 °C gelagert, so lässt er sich bei Erwärmung auf Raumtemperatur wieder lösen, dies ist jedoch nach mehrwöchiger Lagerung nicht mehr vollständig möglich.

2.2.2 Umsetzung von [(RNH₂)₂Pd(OH)₂] mit Polyolen

Eine *trans*-Koordination über ein 1,2-Diolato-Fragment ist sterisch unmöglich. Da die assoziativ-aktivierte nukleophile Substitution in quadratisch-planaren Komplexen unter Retention erfolgt,^[47] muss die Umwandlung vom *trans*-Komplex in den *cis*-Komplex in Lösung durch zwei hintereinandergeschaltete Substitutionsreaktionen erfolgen.^[47] Darauf kann dann die Substitutionsreaktion durch das Polyol erfolgen, wodurch der Diolato-Komplex entsteht.

a) Reaktion von Pd-NH₃ mit Erythrit und Beschreibung der Kristallstruktur von [(NH₃)₄Pd₂(ErytH₄)] · 2 H₂O (**7**)

Rührt man Erythrit in 0,1 M Pd-NH₃, wobei das Pd:Erythrit-Verhältnis größer als 3:1 ist, so erhält man durch Eindiffusion von Aceton in diese Lösung nach einem Tag gelbe Kristallplättchen. Die Kristallstrukturanalyse ergibt die in Abbildung 2.24 dargestellte Struktur der Verbindung **7** in der Raumgruppe *P*2₁/*n*.

Es koordinieren ähnlich wie bei der bereits aufgeklärten Struktur mit Pd-en^[37a] zwei Pd(NH₃)₂-Einheiten an den vierfach deprotonierten Erythrit. Die Komplexmoleküle sind C_s-symmetrisch und die beiden O₂PdN₂-Fragmente liegen analog zu allen Pd-en-Strukturen mit Erythrit-Teilstruktur entgegengesetzt nahezu in einer Ebene. Durch die fehlende Ethylenbrücke weitet sich der N-Pd-N-Winkel von 83,6(1)° auf 91,5(3)° auf. Der O-Pd-O-Winkel bleibt mit ca. 85° nahezu gleich groß wie in der Verbindung mit Pd-en.

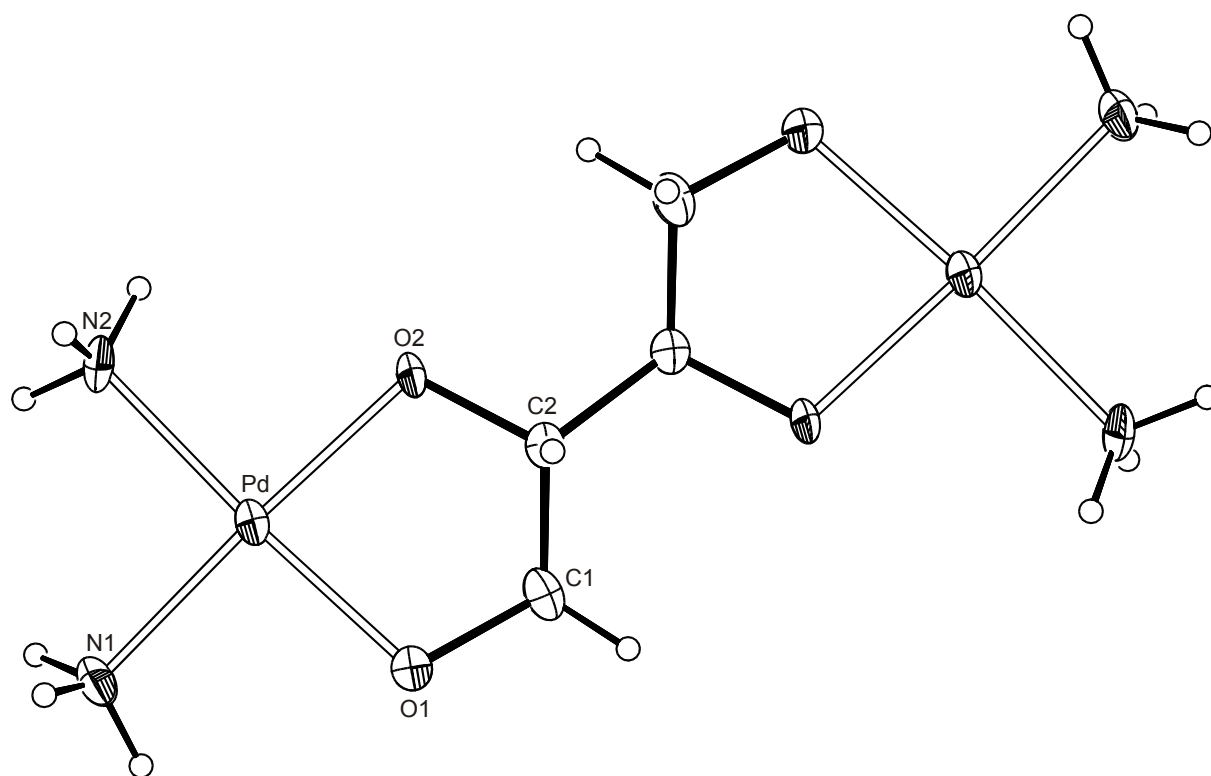


Abbildung 2.24: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)]$ in 7. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Pd-O1 1,996(5); Pd-O2 1,996(5); Pd-N1 2,045(6); Pd-N2 2,036(6); O1-Pd-O2 85,0(2); O1-Pd-N1 92,2(2); O1-Pd-N2 175,0(2); O2-Pd-N2 91,4(2); O2-Pd-N1 176,9(2); N1-Pd-N2 91,5(3); Torsionswinkel ($^\circ$): O1-C1-C2-O2: 46,2(10); Faltungsparameter des Fünfringes^[39]: $Q = 0,364(8)$ Å; $\phi = 258,4(9)^\circ$.

Interessant ist die unterschiedliche Menge an Kristallwasser. Während bei der Struktur mit Pd-en auf ein vollständiges Erythrit-Molekül zehn Kristallwassermoleküle kommen, kristallisiert jedes Komplexmolekül in Verbindung 7 lediglich mit zwei Kristallwassermolekülen aus. Dabei sind die beiden Alkoxy-O-Atome Akzeptoren in zwei Wasserstoffbrückenbindungen, wobei ein Donor der Ammin-Ligand und der andere Donor das Wassermolekül ist. Die beiden Akzeptorstellen des Wassermoleküls werden durch jeweils einen Ammin-Liganden abgesättigt, so dass zu allen Akzeptorstellen zwei Donoren zeigen. Somit schieben sich die $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2$ -Fragmente so untereinander, dass wechselseitig Donor- und Akzeptorfunktionen in Kontakt zueinander kommen. Diese Anordnung ist bei den vergleichbaren Strukturen mit Pd-en nicht möglich, da die Ethylenbrücke sonst dem Kohlenstoffgerüst des Polyols zu nahe kommt. In Komplexen mit Pd-en sind die N-H-Donoren Ausgangspunkte für kooperative Ketten in Wasserstoffbrückenbindungen, die über Wassermoleküle bei Alkoxy-Akzeptoren enden.

Wird die Lösung von Erythrit in Pd-NH_3 mit mehr als zwei Äquivalenten Palladium(II) NMR-spektroskopisch untersucht, so erkennt man, dass fast ausschließlich die doppelt deprotonierte Erythrit-Spezies in Lösung vorliegt. Die an koordinierende O-Atome gebundenen C-Atome haben wieder einen CIS von ca. 10 ppm (Tabelle 2.12).

Tabelle 2.12: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Erythrit in Pd-NH_3 im Vergleich zu den Verschiebungen von Erythrit in Pd-en . Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexiertem Erythrit in D_2O ^[38] angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Die genaue Zuordnung erfolgte mit DEPT-135-Spektren.

		C1	C2	C3	C4
$[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)]$	δ	75,8	83,9	83,9	75,8
	$\Delta\delta$	11,8	10,4	10,4	11,8
$[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)]$	δ	76,1	84,6	84,6	76,1
	$\Delta\delta$	12,1	11,1	11,1	12,1

Untersucht man Lösungen, die einen Unterschuss an $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ beinhalten, so findet man analoge Ergebnisse, wie sie auch bei den Pd-en -Verbindungen gefunden werden (vgl. 2.1.3).

NMR-Spektren von anderen Zuckeralkoholen in Pd-NH_3 ergeben die gleiche Koordination der Zuckeralkohole wie in Pd-en .

b) Reaktion von Pd-MeNH_2 mit Dulcit und Beschreibung der Kristallstruktur von $[(\text{MeNH}_2)_2(\text{Me}(\text{CMe}_2)\text{N})_2\text{Pd}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**)

Rührt man eine Lösung von Dulcit in 0,3 M Pd-MeNH_2 (eine Lösung von $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2]$ in Wasser), wobei das Verhältnis Pd:Dulcit größer als 2:1 ist und lässt bei 4 °C Aceton als Fällungsmittel eindiffundieren, so erhält man nach drei Wochen gelbe Kristallplättchen der Verbindung **8** (Abbildung 2.25).

8 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Es koordinieren zwei $\text{Pd}(\text{diamin})$ -Fragmente an ein Molekül Dulcit über die O-Atome O2/O3 und O2'/O3'. Die nicht-koordinierenden Hydroxylgruppen O1-H81 (O1'-H81') bilden jeweils eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung an die deprotonierten O-Atome O3 (O3'). Dabei reagiert je ein N-Atom mit einem Aceton-Molekül unter Wasserabspaltung zu einem Imin. Ähnliche Reaktionen wurden bereits häufiger bei Pd-amin-Liganden beobachtet.^[48] Im Vergleich zur Verbindung von Pd-en mit Dulcit ist auch hier der N-Pd-N-Winkel wegen der fehlenden Ethylenbrücke von 83,8(2)° auf 92,6(2)° aufgeweitet.

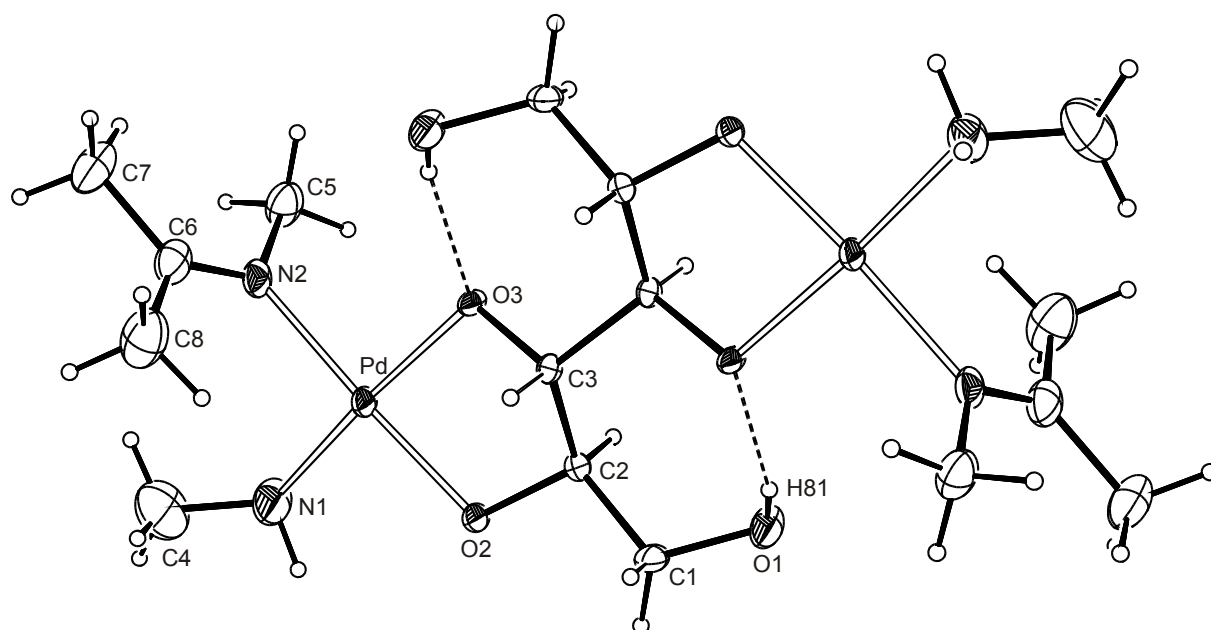


Abbildung 2.25: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{MeNH}_2)_2(\text{Me}(\text{CMe}_2)\text{N})_2\text{Pd}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)]$ in **8**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd-O2 1,997(3); Pd-O3 1,986(2); Pd-N1 2,044(4); Pd-N2 2,022(4); O2-Pd-O3 84,3(1); O2-Pd-N1 92,7(1); O2-Pd-N2 174,1(1); O3-Pd-N2 90,8(1); O3-Pd-N1 172,4(2); N1-Pd-N2 92,6(2); Torsionswinkel (°): O3-C3-C2-O2: 53,9(4); Faltungsparameter des Fünfringes^[39]: $Q = 0,453(4)$ Å; $\phi = 277,8(3)^\circ$.

Das zentrosymmetrische Molekül bildet im Kristall mit zwölf Kristallwassermolekülen ein ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungssystem aus. Wie in Abbildung 2.26 ersichtlich ist, sind alle Donorgruppen in dieses Wasserstoffbrückenbindungssystem einbezogen, auch die Aminogruppe aus dem Methylamin. Wegen des Mangels an Donoren, bindet an die O-Akzeptoren O93, O94 und O95 aus den Kristallwassermolekülen nur ein Akzeptor. Dagegen binden an die stärkeren Alkoxid-Akzeptoren je zwei Donoren. Außerdem erkennt man im Wasserstoffbrückenbindungssystem mehrere kooperative Ketten und Ringe, die jeweils an Alkoxid-Akzeptoren enden. Entscheidend für die Ausbildung der Struktur ist auch hier wieder die Möglichkeit zur Ausbildung zweier intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen O1–H...O3' pro Molekül. Vergleicht man die Kristallstruktur von **8** mit der bereits bekannten Struktur $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{Dulc}2,3,4,5\text{H}_4)] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, so erkennt man, dass die Verbindung **8** mit sechs Kristallwassermolekülen mehr kristallisiert. Da pro Palladium eine Methylamin-Gruppe mit Aceton reagiert hat, werden dadurch auch zwei Donorfunktionen der Amino-Gruppe blockiert, wodurch nicht mehr nur an eine Akzeptorstelle, sondern an drei Akzeptorstellen pro asymmetrische Einheit nur ein Donor bindet.

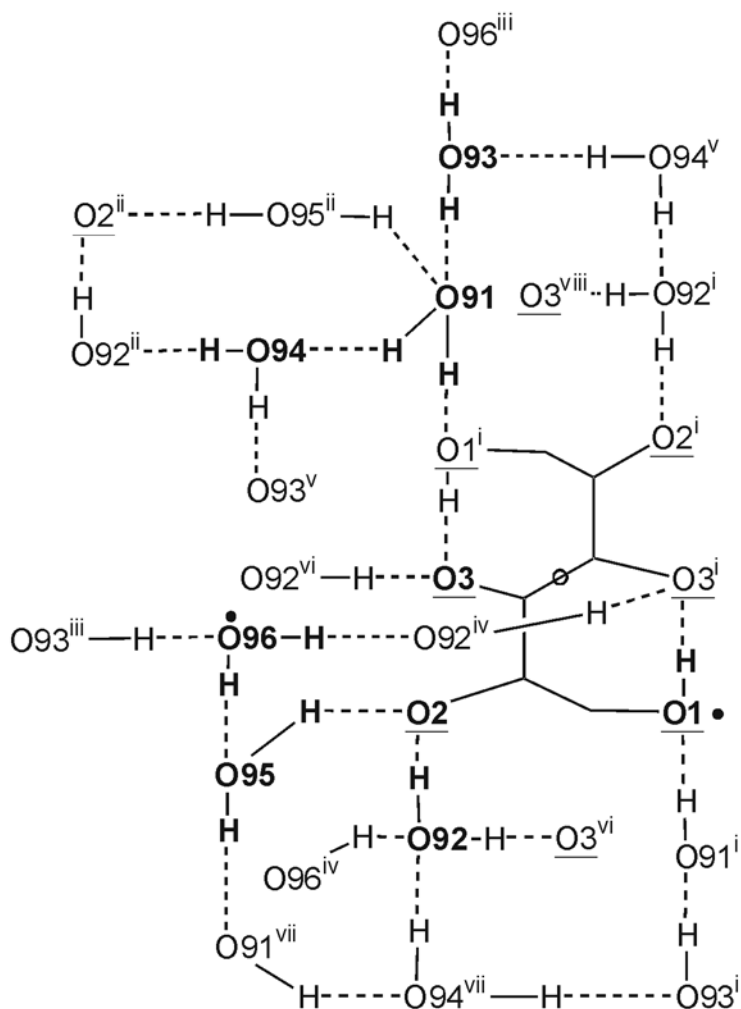


Abbildung 2.26: Wasserstoffbrückenbindungssystem der Verbindung **8**. Alle Atome einer asymmetrischen Einheit wurden mit fester Schrift abgebildet und nur sie sind mit vollständiger Umgebung aufgeführt. Alkoxy-O-Atome sind unterstrichen. Wasserstoffbrückenbindungen von Methylamin sind durch einen ausgefüllten Punkt gekennzeichnet. Ein Symmetriezentrum liegt auf der C-C-Bindung C3-C3'. Symmetrieschlüssel : ⁱ 1-x, 2-y, -z; ⁱⁱ 1-x, y-0,5, 0,5-z; ⁱⁱⁱ 2-x, y-0,5, 0,5-z; ^{iv} 1+x, y, z; ^v x, 1,5-y, 0,5+z; ^{vi} -x, 2-y, -z; ^{vii} 1-x, 0,5+y, 0,5-z; ^{viii} 1+x, -y, z.

In Tabelle 2.13 sind alle Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung **8** aufgelistet.

Tabelle 2.13: Wasserstoffbrückenbindungen in **8**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung bezüglich der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H81	O3 ⁱ	2,537(5)	0,68(6)	1,89(6)	159(7)
N1	H711	O96 ^{viii}	3,121(6)	0,92	2,32	145
N1	H712	O1 ^{vi}	3,308(6)	0,92	2,40	168
O91	H911	O1 ⁱ	2,00(6)	0,74(6)	2,00(6)	170(6)
O91	H912	O94	2,731(5)	0,74(6)	1,98(6)	170(7)
O92	H921	O2	2,708(6)	0,82(6)	1,88(6)	176(5)
O92	H922	O3 ^{vi}	2,699(5)	0,71(6)	2,08(6)	178(7)
O93	H931	O91	2,798(4)	0,88(6)	1,95(6)	173(5)
O93	H932	O96 ⁱⁱⁱ	2,819(6)	0,64(6)	2,14(6)	165(7)
O94	H941	O92 ⁱⁱ	2,765(6)	0,80(6)	2,02(6)	162(5)
O94	H942	O93 ^v	2,795(5)	0,59(6)	2,15(6)	170(7)
O95	H951	O2	2,732(6)	0,82(6)	2,01(6)	164(6)
O95	H952	O91 ^{vii}	2,800(5)	0,65(6)	2,17(6)	170(7)
O96	H961	O95	2,822(6)	0,74(6)	2,04(6)	163(6)
O96	H962	O92 ^{iv}	2,750(6)	0,72(6)	2,10(6)	160(6)

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1-x, 2-y, -z; ⁱⁱ 1-x, y-0,5, 0,5-z; ⁱⁱⁱ 2-x, y-0,5, 0,5-z; ^{iv} 1+x, y, z; ^v x, 1,5-y, 0,5+z; ^{vi} -x, 2-y, -z; ^{vii} 1-x, 0,5+y, 0,5-z; ^{viii} x-1, y, z.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von Dulcit in Pd-MeNH₂ erkennt man genauso wie im Spektrum von Dulcit in Pd-en eine deutliche Hauptspezies, nämlich den an O2, O3, O4 und O5 vierfach deprotonierten Dulcit. Die Signallagen und somit auch der CIS sind vergleichbar zu den in 2.1.3.c beschriebenen Werten.

Vergleicht man NMR-Spektren von Zuckeralkoholen in Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂ (eine Lösung von *trans*-[Pd(*i*PrNH₂)₂(OH)₂] in Wasser) mit den Lösungen in Pd-en, so erkennt man, dass es genauso wie beim Pd-NH₃ keine Unterschiede in der Selektivität der Palladium-Komponente gegenüber dem Zuckeralkohol gibt und jeweils die analogen Polyolate wie beim Pd-en als Hauptspezies in Lösung vorliegen.

c) Umsetzung von [(RNH₂)₂Pd(OH)₂] mit reduzierenden Zuckern

Die Selektivitäten der reduzierenden Zucker in den unterschiedlichen Reagenzien Pd-en, Pd-NH₃, Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂ sind im Gegensatz zu den Zuckeralkoholen deutlich unterschiedlich. Während der sterische Anspruch der Isopropylamin-Gruppe bei den Zuckeralkoholen auf Grund der großen räumlichen Entfernung der koordinierenden beiden Pd(*i*PrNH₂)₂-Fragmente keinen Einfluss auf die Koordination an die Polyolato-Komponente hat, so ist die-

ser erhöhte sterische Anspruch bei den Zuckern in der Pyranose-Form deutlich vorhanden. Vergleicht man das Spektrum von Ribose in Pd-en mit dem Spektrum von Ribose in Pd-*i*PrNH₂ mit jeweils mehr als zwei Äquivalenten Palladium(II), so erkennt man als Hauptkomponente in Lösung, dass zwei Pd(en)-Fragmente über O1/O2 und O3/O4 koordinieren, jedoch nur ein Pd(*i*PrNH₂)₂-Fragment an die Atome O1/O2 (Abbildung 2.27).

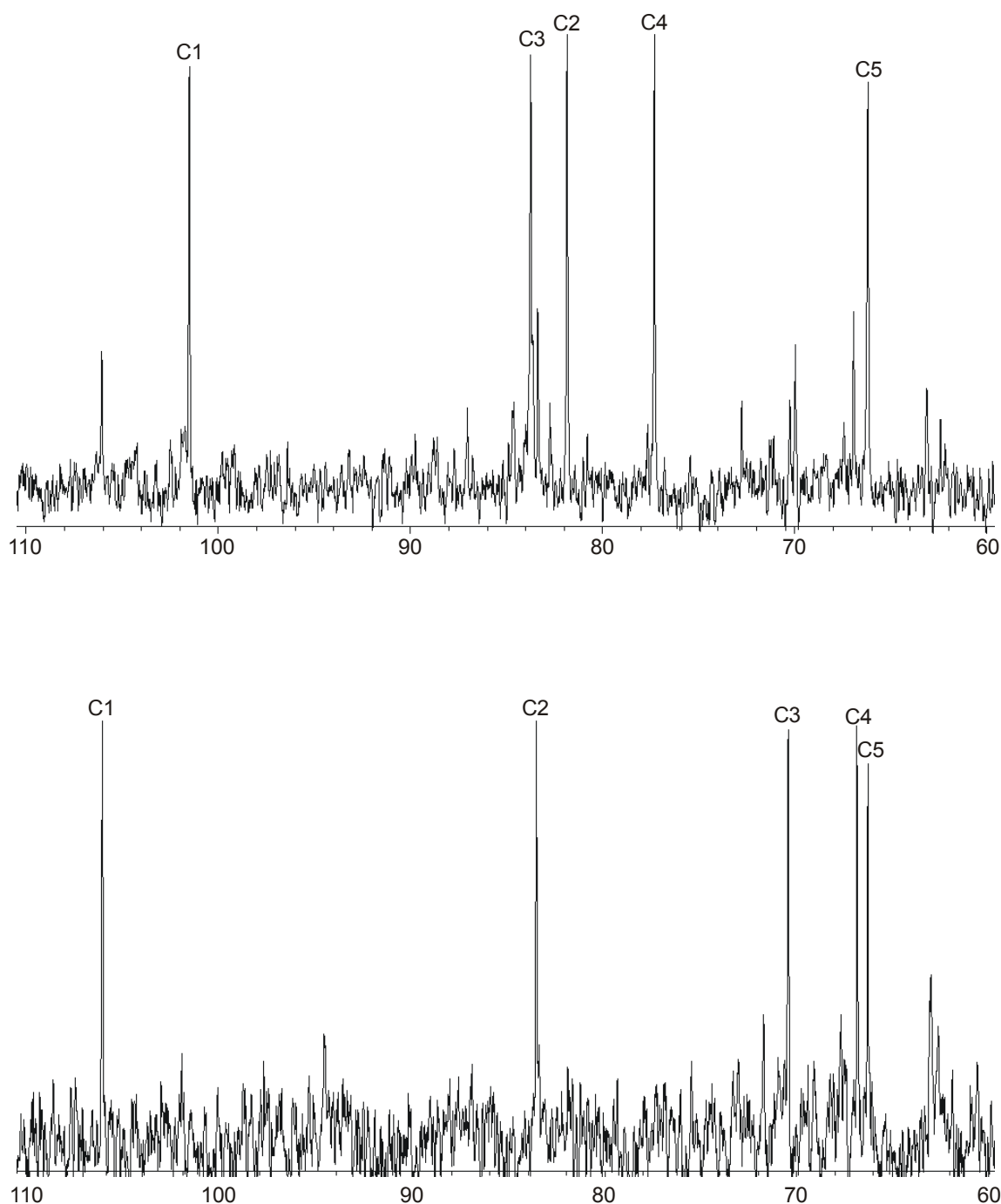


Abbildung 2.27: Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von D-Ribose in Pd-en (oben) und Pd-*i*PrNH₂ (unten). Die Palladium-Komponente liegt jeweils im 3:1-Überschuss zum Zucker vor.

Nicht nur die Zahl der koordinierenden Palladium(II)-Fragmente ist unterschiedlich, sondern auch die Konfiguration am anomeren C-Atom. Während in Pd-en eindeutig die β -Pyranose-Form die Hauptspezies ist und die α -Pyranose-Form nur eine Nebenspezies ist (Signal bei ca. 106 ppm), ist in Pd-*i*PrNH₂ nun die α -Pyranose-Form die eindeutig dominierende Spezies, die β -Pyranose-Form ist kaum zu erkennen.

Ein ähnlicher Fall tritt bei der Lyxose auf. Während die Lyxose in Pd-en an den Positionen O1/O2 und O3/O4 der β -Pyranose zweimal an Palladium koordiniert, liegt in Pd-NH₃ ein Gemisch aus einmal an O1/O2 koordinierter und zweimal an O1/O2 und O3/O4 koordinierter β -Lyxopyranose vor. In Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂ kann man im ¹³C-NMR-Spektrum ausschließlich eine einmal an O1/O2 koordinierte Spezies erkennen, auch wenn der Überschuss an Palladium mehr als zwei Äquivalente beträgt.

Auch Glucose zeigt einen ähnlichen Trend. Das Verhältnis von zweifach über O1/O2 und O3/O4 an Palladium koordinierter α -Glucopyranose: β -Glucopyranose in Pd-en mit mehr als zwei Äquivalenten Palladium(II) ist ungefähr 2:1 und es ist keine einfach koordinierende Glucose zu erkennen. In Pd-NH₃ ist bei gleichen Bedingungen auch noch einfach über O1/O2 koordinierende α -Glucopyranose zu erkennen, so dass sich ein Verhältnis [(NH₃)₄Pd₂(α -D-Glcp1,2,3,4H₋₄):[(NH₃)₄Pd₂(β -D-Glcp1,2,3,4H₋₄):[(NH₃)₂Pd(α -D-Glcp1,2H₋₂)] von ca. 4:1:1 einstellt. In Pd-*i*PrNH₂ ist unter analogen Bedingungen gar keine zweifach koordinierende Spezies mehr zu erkennen. Es bildet sich ausschließlich die einfach über O1/O2 koordinierende Spezies im Verhältnis α -Glucopyranose zu β -Glucopyranose ca. 3:1 aus.

2.2.3 Koordination von [(RNH₂)₂Pd(OH)₂] an Cyclodextrine

Pd-en ist ein koordinierendes Celluloselösemittel.^[11] Um die Koordination von Pd-en an Cellulose zu modellieren, werden möglichst langkettige verknüpfte Glucose-Einheiten benötigt. Da die Preise für einheitliche kleinere Cellulosestränge jedoch sehr hoch sind und die Kristallisation solcher Oligosaccharide sehr schwierig ist, benötigt man besser kristallisierende Modellschubstanzen. Hierbei stehen die Cyclodextrine zur Verfügung. Dabei handelt es sich um α -1,4-verknüpfte Anhydroglucose-Einheiten, die zu einem Ring unterschiedlicher Größe geschlossen vorliegen. Hierbei liegen in den kommerziell erhältlichen Cyclodextrinen, α -, β - und γ -Cyclodextrin, sechs, sieben bzw. acht dieser Anhydroglucose-Einheiten vor. Ähnlich wie bei der Cellulose (hier aber β -1,4-verknüpfte Anhydroglucose-Einheiten), ist auch bei den Cyclodextrinen eine Koordination über die Atome O2 und O3 möglich. Im Gegensatz zu den Cellulose-Molekülen ist jedoch bei den Cyclodextrinen keine flexible Drehung der Anhydroglucose-Moleküle gegeneinander möglich. Somit kann auch nicht die freie Hydroxy-Gruppe O6-H am benachbarten Anhydroglucose-Molekül eine Wasserstoffbrückenbindung an ein an Palladium koordiniertes, deprotoniertes O-Atom O2 bzw. O3 ausbilden (vgl. Abbildung 1.2).

Gibt man α -Cyclodextrin zu einer wässrigen Lösung von mehr als drei Äquivalenten [(en)Pd(OH)₂], so entstehen durch Eindiffusion von Aceton gelbe Plättchen. Die Kristallstrukturanalyse ergibt das in Abbildung 2.28 dargestellte Ergebnis.^[37b]

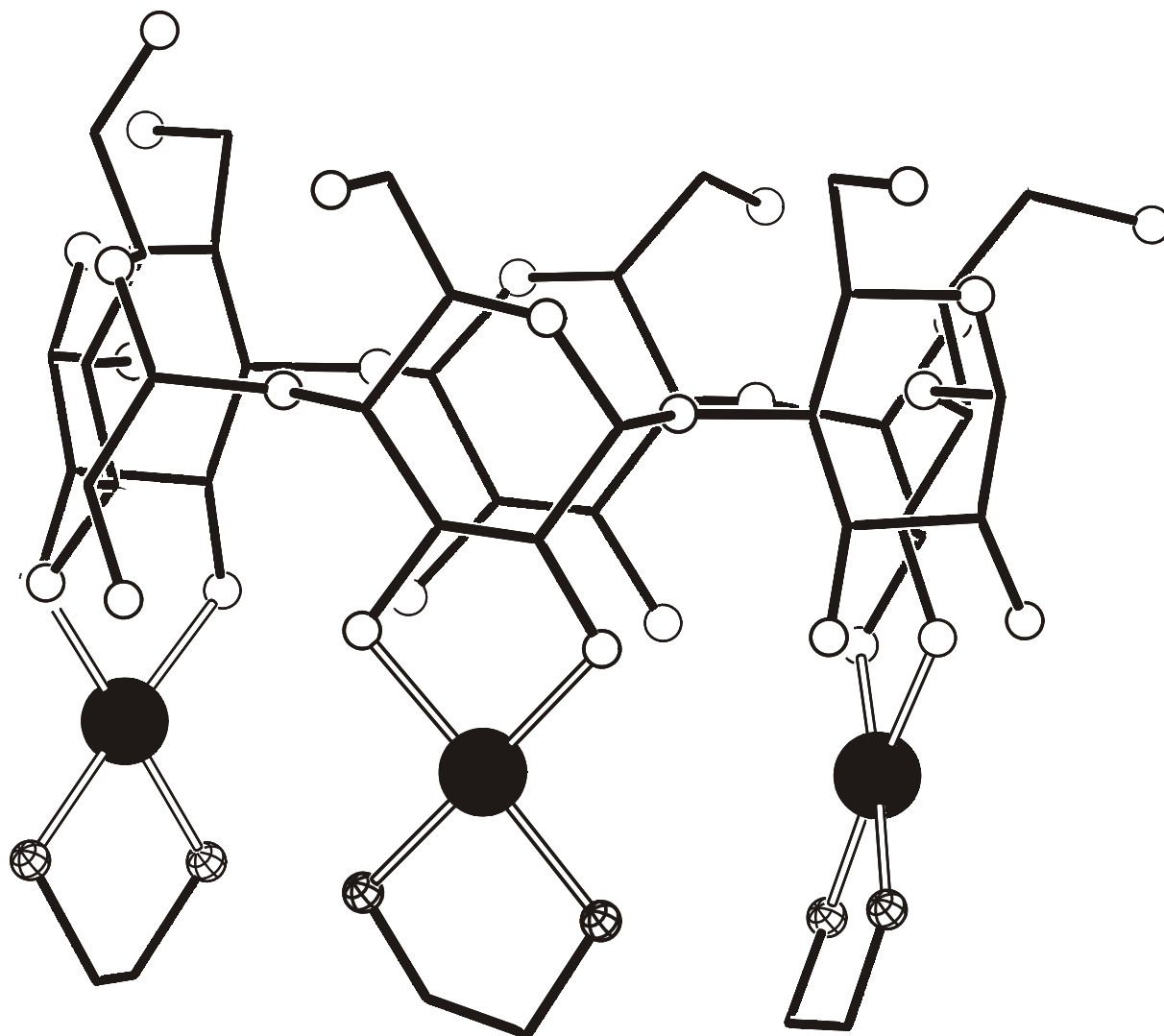


Abbildung 2.28: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(en)_3Pd_3(\alpha-CDH_6)]$ in Kristallen von $[(en)_3Pd_3(\alpha-CDH_6)] \cdot 17 H_2O$. Große Kugeln, schwarz: Pd; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome sind weggelassen.

Das in Abbildung 2.28 aufgezeigte Molekül ist das erste Beispiel für ein strukturell charakterisiertes heteroleptisch koordiniertes Cyclodextrin-Molekül mit Palladium(II). Es binden drei $Pd(en)$ -Fragmente so an die sechs Anhydroglucose-Einheiten des α -Cyclodextrins, dass jede zweite Anhydroglucose-Einheit an Palladium bindet. Die Hydroxy-Gruppen O2-H und O3-H der benachbarten nicht-koordinierenden Anhydroglucose-Einheiten verbiegen sich so nach außen, dass sie Wasserstoffbrückenbindungen zu den Alkoxid-O-Atomen der koordinierenden O-Atome O2 und O3 ausbilden. Dies erkennt man deutlich an den O-O-Abständen. Zwei koordinierende O-Atome besitzen einen Abstand von durchschnittlich 2,73 Å, während zwei nicht-koordinierende O-Atome durchschnittlich einen Abstand von 2,86 Å haben. Sehr kurz ist dagegen der Abstand eines nicht-koordinierenden O-Atoms zu einem koordinierenden O-Atom. Der Abstand zwischen diesen beiden O-Atomen, beträgt durchschnittlich nur 2,61 Å, was durch die Wasserstoffbrückenbindungen bedingt ist.

Der Unterschied zur postulierten Struktur von Pd-en in Cellulose ist die Möglichkeit, bei Cellulose Wasserstoffbrückenbindungen von O6-H zu einem Alkoxid auszubilden. Dadurch koordiniert bei der Cellulose jedes Anhydroglucose-Molekül an ein Pd(en)-Fragment, denn die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen werden hier von O6-H ausgebildet und nicht durch nicht-koordinierende Hydroxygruppen O2-H oder O3-H.

Interessant erscheint nun zu überprüfen, ob die $[(\text{RNH}_2)_2\text{Pd}(\text{OH})_2]$ -Verbindungen die gleiche Koordination an Cyclodextrine zeigen, wie Pd-en und ob Cellulose auch in deren wässrigen Lösungen in Lösung geht.

Rührt man α -Cyclodextrin in Pd-NH₃, wobei mehr als drei Äquivalente $[(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{OH})_2]$ vorhanden sind, so erhält man durch Diffusion von Aceton in die Lösung gelbe Kristallplättchen. Die Struktur von $[(\text{NH}_3)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)] \cdot 12,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**9**) (Raumgruppe $P4_12_12$) enthält analog zu der Struktur mit Pd(en)-Fragmenten drei koordinierende Palladium-Atome. Dabei koordiniert jede zweite Anhydroglucose an ein Palladium-Atom, die freien Hydroxy-Gruppen der benachbarten Anhydroglucose biegen sich wieder nach außen und bilden intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus (Abbildung 2.29).

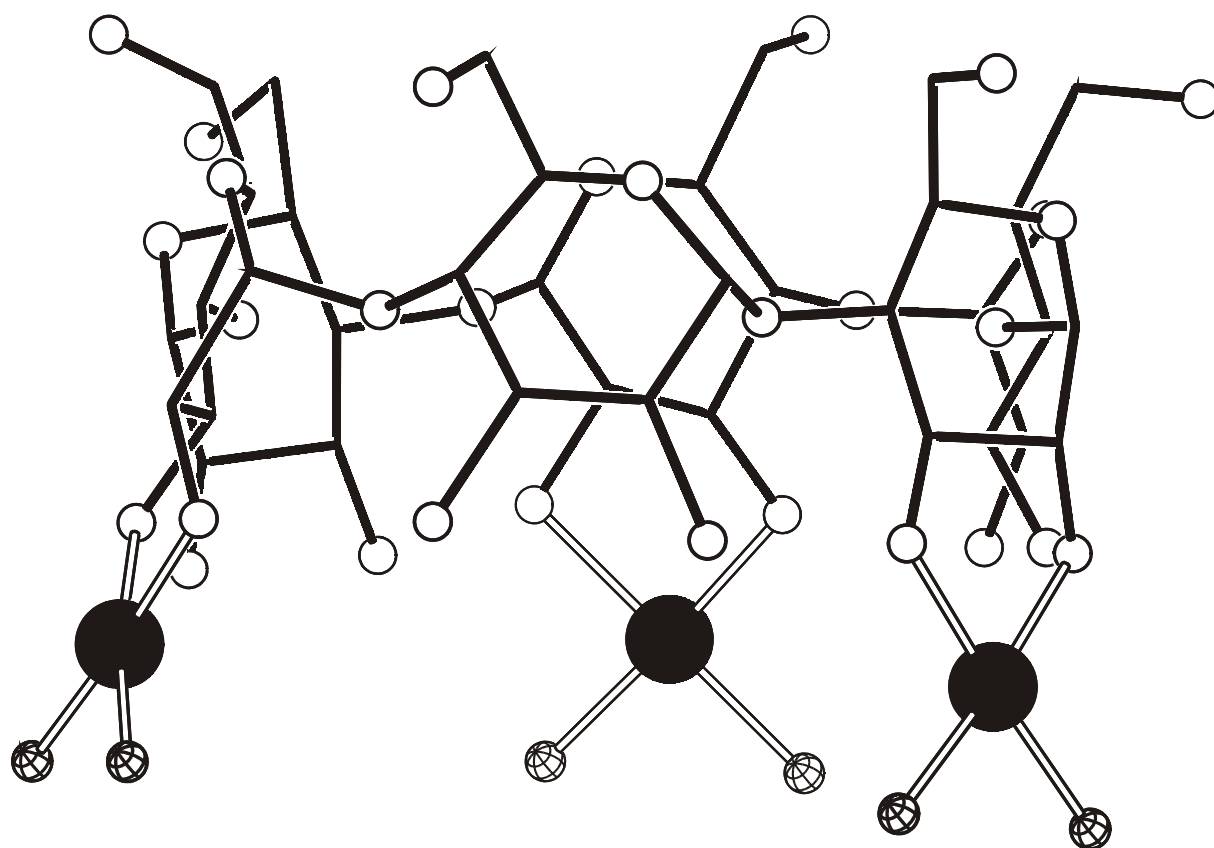


Abbildung 2.29: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(\text{NH}_3)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)]$ in **9**. Große Kugeln, schwarz: Pd; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome sind weggelassen.

Daher sind die Abstände der koordinierenden O-Atome mit durchschnittlich 2,70 Å deutlich kleiner als zwischen zwei nicht-koordinierenden O-Atomen (2,92 Å) und der Abstand zwischen zwei O-Atomen mit einer Wasserstoffbrückenbindung beträgt durchschnittlich nur 2,74 Å.

Der N-Pd-N-Winkel ist im Vergleich zu der unter Abb. 2.28 aufgezeigten Verbindung wegen der fehlenden Ethylenbrücke etwas aufgeweitet. Die Pd-N und Pd-O-Abstände sind im normalen Bereich. Die Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 betragen ca. 60°.

In 2.2.2 wurde gezeigt, dass der sterische Anspruch des Isopropylamin-Liganden deutlich größer als der der anderen hier betrachteten Amine ist. Rührt man jedoch α -Cyclodextrin in Pd-*i*PrNH₂ mit mehr als drei Äquivalenten Palladium(II), so erhält man eine vergleichbare Struktur [(*i*PrNH₂)₆Pd₃(α -CDH₆)] · 30 H₂O (**10**) wie bei den sterisch weniger anspruchsvollen Fragmenten Pd(en) und Pd(NH₃) (Abbildung 2.30).

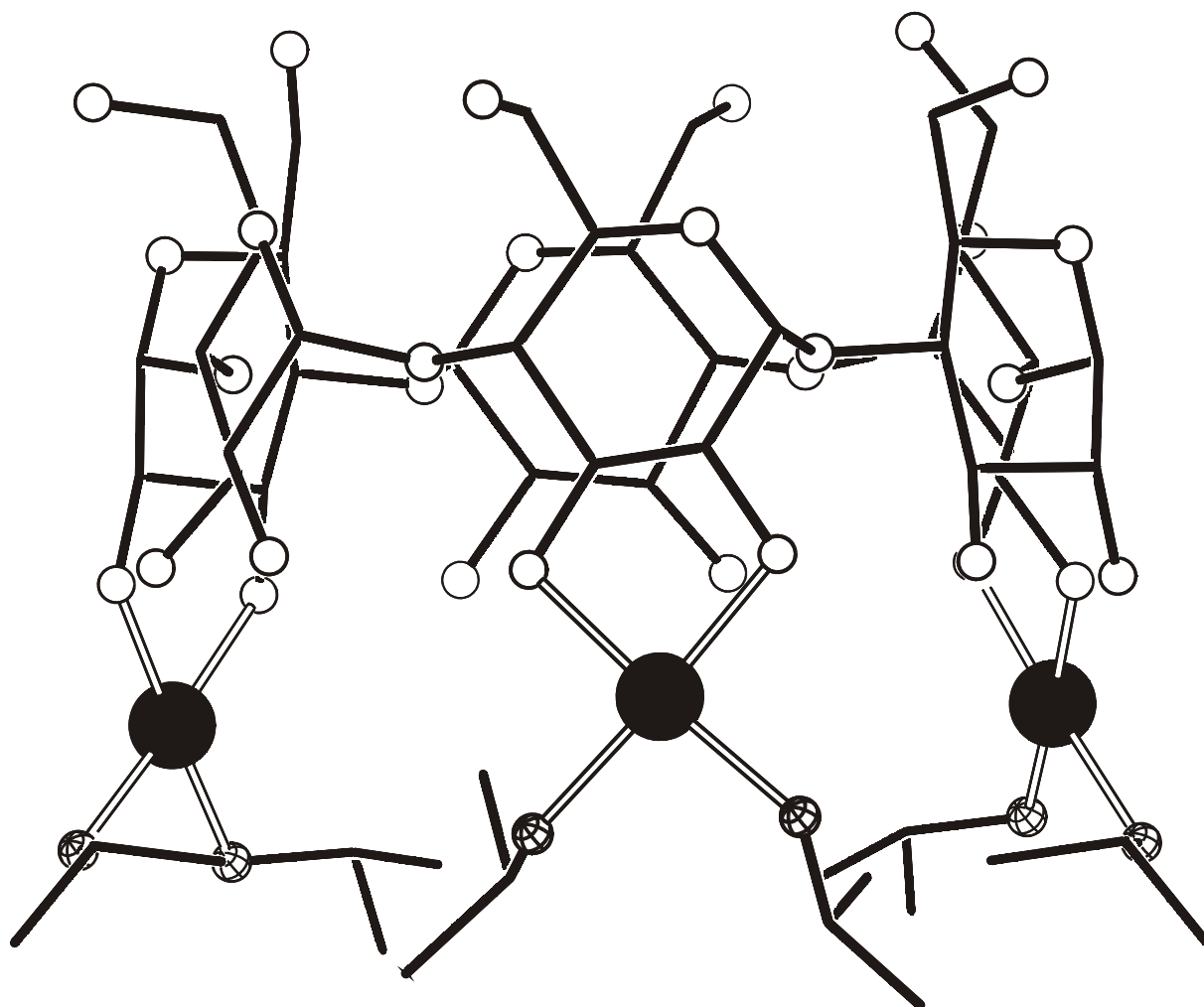


Abbildung 2.30: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls [(*i*PrNH₂)₆Pd₃(α -CDH₆)] in **10**. Große Kugeln, schwarz: Pd; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome sind weggelassen.

10 kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁. Auch in **10** bilden die nicht-koordinierenden Hydroxygruppen O2-H und O3-H intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen an die an Palladium gebundenen Alkoxy-O-Atome aus. Jedoch sind die O-O-Abstände zwischen zwei

O-Atomen in einer Wasserstoffbrückenbindung mit durchschnittlich 2,89 Å deutlich größer als in Verbindung **9**. Ein großer Unterschied ist im O-O-Abstand zweier koordinierender O-Atome (durchschnittlich 2,76 Å) im Vergleich zu zwei nicht-koordinierenden O-Atomen (durchschnittlich 2,92 Å) zu erkennen.

Die Isopropylaminingruppen sind gerade noch klein genug, dass drei Pd(*i*PrNH₂)₂-Fragmente koordinieren können, ohne dass die sterische Hinderung der Alkylgruppen zu groß wird. Daher sind auch die Pd-N-Bindungslängen (2,028(11) Å bis 2,078(12) Å) und Pd-O-Bindungslängen (1,996(10) Å bis 2,033(9) Å) ähnlich wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen, sie sind lediglich geringfügig länger. Auch die Bindungswinkel in der Umgebung des Palladiums sind sehr ähnlich zu den bisher beschriebenen Dialkylamino-diolato-palladium(II)-Verbindungen, die Umgebung am Palladium ist erwartungsgemäß annähernd quadratisch-planar.

Die Torsionswinkel O3-C3-C2-O2 zeigen einen deutlichen Unterschied für koordinierende und nicht-koordinierende Anhydroglucose-Einheiten. Sie liegen bei den nicht-koordinierenden Anhydroglucose-Einheiten zwischen 64,2(18)° und 65,5(15)°. Dagegen sind die gleichen Torsionswinkel bei den koordinierenden Anhydroglucose-Einheiten deutlich kleiner. Sie liegen zwischen 55,9(16)° und 59,6(14)°. Vergleicht man sie mit den bei den Monosacchariden gefundenen Werten (50°–60° bei *trans*-Diolaten), so liegen sie im oberen Bereich.

Die Konformationsanalyse nach Cremer und Pople ergibt θ -Werte zwischen 4,4(15)° und 6,4(15)°, was nahezu idealen Sesseln für die Anhydroglucose-Einheiten entspricht. Deutliche Unterschiede zwischen koordinierenden und nicht-koordinierenden Anhydroglucoseeinheiten sind nicht vorhanden.

Rührt man γ -Cyclodextrin in Pd-*i*PrNH₂, wobei mehr als vier Äquivalente Palladium(II) vorliegen, so erhält man nach Eindiffusion von Aceton gelbe Kristallplättchen von [(*i*PrNH₂)₈Pd₄(γ -CDH₈)] · 32 H₂O (**11**). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass vier Pd(*i*PrNH₂)₂-Fragmente an γ -Cyclodextrin koordinieren, so dass wiederum jede zweite Anhydroglucose-Einheit an ein Palladium koordiniert (Abbildung 2.31).

Die Verbindung **11** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P*4₂/2. In der Mitte des Cyclodextrin-Torus liegt eine vierzählige Achse. Dadurch besteht die asymmetrische Einheit lediglich aus zwei Anhydroglucose-Einheiten, einer koordinierenden und einer nicht-koordinierenden. Die Bindungsverhältnisse am Palladium sind vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen bei der Verbindung **10**. Auch hier ergibt die Konformationsanalyse nach Cremer und Pople nahezu ideale Sessel in den Anhydroglucose-Einheiten. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 ist mit 58,5(9)° bei der koordinierenden Anhydroglucose deutlich kleiner als bei der nicht-koordinierenden Anhydroglucose-Einheit (67,1(10)°). Es bilden sich wieder Wasserstoffbrückenbindungen von den nicht-koordinierenden Hydroxyl-Gruppen O2-H und O3-H zu den koordinierenden Alkoxy-O-Atomen aus. Deswegen ist der O-O-Abstand mit 2,814(11) Å und 2,717(10) Å kurz. Der Abstand zweier koordinierender O-Atome (2,775(9) Å) ist auch deutlich kleiner als der Abstand zweier nicht-koordinierender O-Atome (2,936(11) Å).

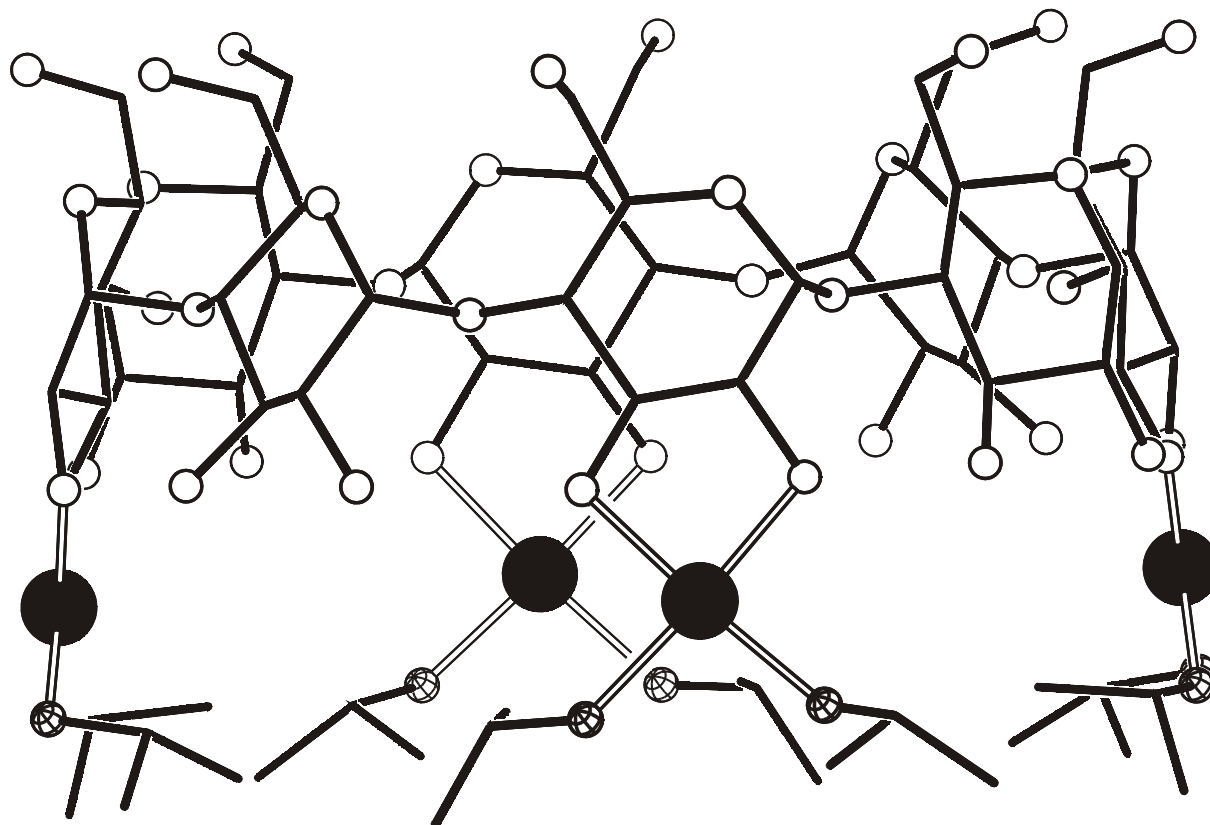


Abbildung 2.31: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(i\text{PrNH}_2)_8\text{Pd}_4(\gamma\text{-CDH}_8)]$ in **11**. Große Kugeln, schwarz: Pd; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome sind weggelassen.

Die NMR-Spektren von α -Cyclodextrin bzw. γ -Cyclodextrin in den verschiedenen wässrigen Lösungen der $[(\text{RNH}_2)_2\text{Pd}(\text{OH})_2]$ -Verbindungen weisen deutliche Unterschiede auf. Während man für alle Spektren des γ -Cyclodextrins und auch bei dem Spektrum des α -Cyclodextrins in $\text{Pd-}i\text{PrNH}_2$ zwölf Signale erkennt, findet man bei den Spektren von α -Cyclodextrin in Pd-NH_3 und Pd-en wesentlich mehr Signale. Das Spektrum von α -Cyclodextrin in Pd-MeNH_2 erweist sich als ein Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen. Hier erkennt man wieder deutlich die zwölf Signale als Hauptsignalsatz, jedoch liegen noch weitere, intensitätsschwächere Signale vor.

In den Spektren mit nur zwölf Signalen (Abbildung 2.32) kann man sechs Signale der nicht-kordinierenden Anhydroglucose zuweisen und sechs Signale der kordinierenden Anhydroglucose. Erwartungsgemäß zeigen die an kordinierende O-Atome gebundenen C-Atome C2 und C3 einen Tieffeldshift von ca. 10 ppm. Aus diesem Spektrum kann man deutlich ableiten, dass die in obiger Kristallstruktur erhaltene Spezies, in der jeweils jede zweite Anhydroglucose-Einheit an Palladium kordiniert auch die einzige erkennbare Spezies in Lösung ist.

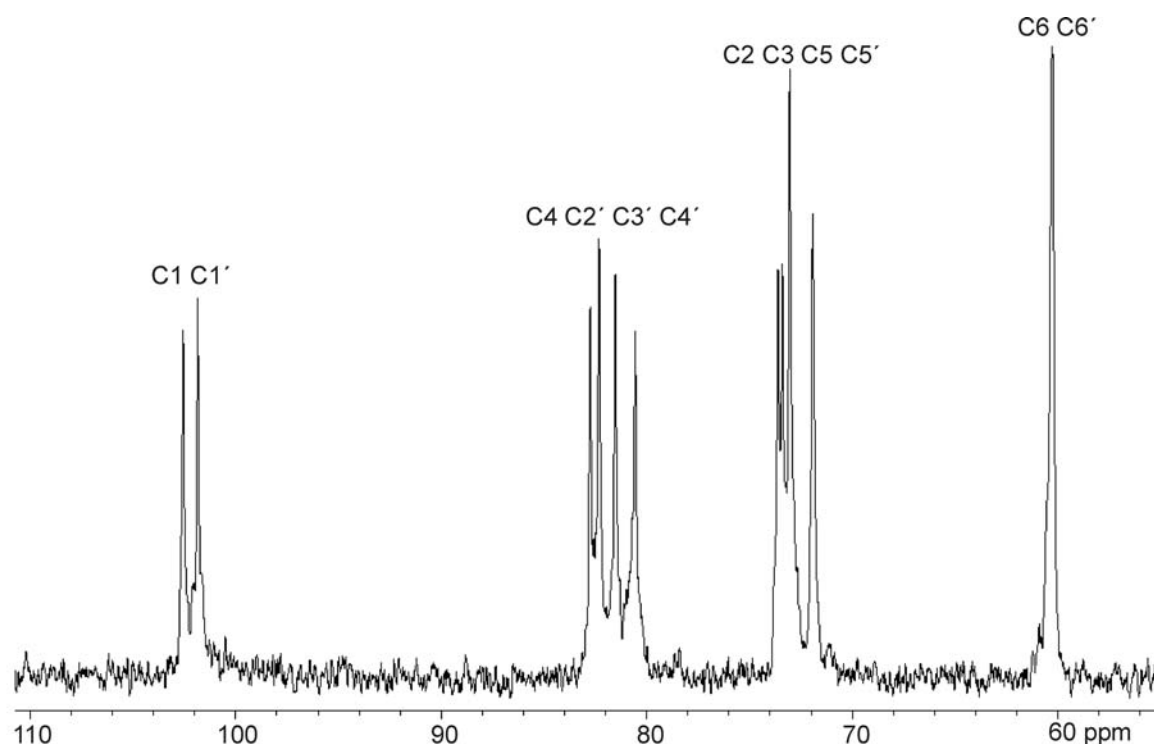


Abbildung 2.32: ^{13}C -NMR-Spektrum von γ -Cyclodextrin in Pd-NH_3 im Cyclodextrin: Pd -Verhältnis von 1:6. Signale, deren C-Atome mit einem Strich gekennzeichnet sind, gehören zu einer koordinierenden Anhydroglucose-Einheit, Signale, deren C-Atome nicht mit Strich gekennzeichnet sind, beziehen sich auf eine nicht-koordinierende Anhydroglucose-Einheit.

Dies ist bei den Lösungen von α -Cyclodextrin in Pd-NH_3 und Pd-en anders. Hier können auch mehr als drei Pd -Atome an das Cyclodextrin koordinieren, denn die Amin-Liganden sind sterisch deutlich weniger anspruchsvoll als beispielsweise bei $\text{Pd-}i\text{PrNH}_2$. Deswegen liegen in Lösung mehrere Spezies nebeneinander vor und somit kristallisiert die oben aufgezeigte Verbindung **9** aus einem Gemisch aus.

Es ist interessant, die celluloselösenden Eigenschaften der synthetisierten $[(\text{RNH}_2)_2\text{Pd}(\text{OH})_2]$ -Komplexe zu untersuchen, denn Pd-NH_3 hat ähnlich dem Cu-NH_3 Ammoniak als Ligand. Es treten jedoch deutliche Unterschiede in der Celluloselöslichkeit bei den beiden Reagenzien auf. Während Pd-en Baumwollinters mit einem Polymerisationsgrad von 1400 in alkalischer Lösung innerhalb weniger Stunden löst, ist dies bei Pd-NH_3 nicht möglich. Pd-NH_3 ermöglicht lediglich die Lösung von Cellulosemolekülen mit einem Polymerisationsgrad von ca. 200. Ähnliches beobachtet man auch bei Pd-MeNH_2 und $\text{Pd-}i\text{PrNH}_2$, wo auch nur kurzkettige Cellulosemoleküle in Lösung gebracht werden können.

2.2.4 Umsetzung von Polyolen mit zweikernigen Palladium(II)-Reagenzien

In den bisherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass einkernige Palladium(II)-Reagenzien der Form $[(RNH_2)_2Pd(OH)_2]$ in definierter und voraussehbarer Weise an Zuckeralkohole und reduzierende Zucker koordinieren. Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, durch Variation des Amin-Hilfsliganden Palladium(II) in einer anderen Form an die entsprechenden Polyole zu koordinieren. Hierbei soll besonderes Augenmerk auf zweikernige Palladium(II)-Reagenzien gelegt werden. Als Modellsystem wurde dabei das in der Natur wirksame Enzym Xylose-Isomerase verwendet, welches zwei Metallatome in einem Abstand von weniger als 5 Å festhält.^[49] An diese beiden Metallatome koordiniert dann die Xylose in der offenkettigen Form, die dann zur Xylulose umgewandelt wird.^[50] Da die Xylose-Isomerase auch die Umwandlung von Glucose in die wesentlich süßere Fructose katalysiert, besteht auch technisches Interesse an der Xylose-Isomerase. Einen solchen Prozess nachzuvollziehen, wäre daher ein lohnendes Ziel. Es zeigt sich jedoch, dass geeignete Liganden, welche gut wasserlöslich und relativ starr sind und zwei Ethylendiamin-Gruppen im Abstand von etwa 4,5 Å besitzen, in der bisher bekannten Literatur nicht beschrieben sind. Das Modellieren solcher Liganden, die dann auch relativ einfach aus billigen Rohstoffen herzustellen sein sollten, erweist sich ebenfalls als außerordentlich schwierig. Daher wurden zunächst Liganden synthetisiert, bei denen der Abstand der Ethylendiamino-Gruppen geringer als 4,5 Å ist.

- a) Synthese von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) und dessen Reaktivität gegenüber Polyolen

Der Amin-Ligand 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin lässt sich über eine zweistufige Reaktion herstellen (Abbildung 2.33).

Ähnliche Reaktionen wurden bereits mit Ethylendiamin durchgeführt.^[51] Es zeigte sich jedoch, dass ähnlich wie in verschiedenen Veröffentlichungen bereits beschrieben,^[51, 52] mehrere verschiedene Produkte entstehen. Die fraktionierte Destillation dieser Produkte erweist sich als außerordentlich schwierig, da die Siedepunkte sehr ähnlich sind und sich bei den benötigten Temperaturen auch im Vakuum ein großer Teil zersetzt. Daher wurde *N,N*-Dimethylethylendiamin eingesetzt. Das tertiäre Amin kann hierbei keine nucleophile Substitution eingehen. Setzt man das Amin im großen Überschuss ein, so erhält man ausschließlich das Produkt, bei dem zwei Teile *N,N*-Dimethylethylendiamin mit einem Teil 1,3-Dibrompropan reagieren. Ein weiterer großer Vorteil Ethylendiamin durch das *N,N*-Dimethylethylendiamin zu ersetzen liegt in der Reaktivität für den zweiten Schritt der Synthese. Hier sind die mittleren beiden, sekundären Amin-Gruppen für eine Reaktion mit Formaldehyd am reaktivsten, so dass man quantitativ ohne weitere Reinigung das Produkt erhält. Eine ähnliche Reaktion zu einem Imidazolidin-Fünfring wurde auch mit einem 1,2-Diamin, 1,2-Dibromethan und Formaldehyd bereits durchgeführt^[53] und daher wurde beim Hexahydropyrimidin ein analoger Syntheseweg verwendet.

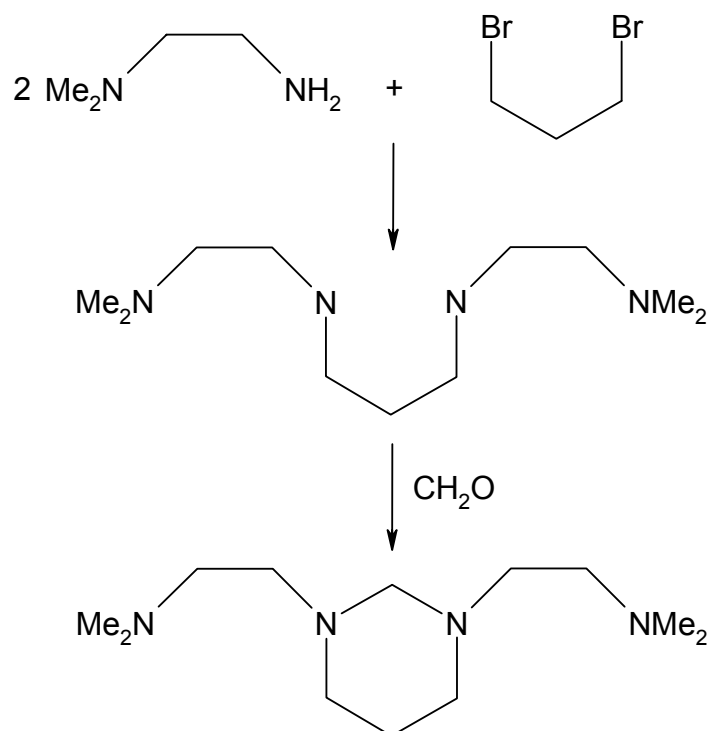


Abbildung 2.33: Reaktionsschema zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin aus *N,N*-Dimethylethylenediamin, 1,3-Dibrompropan und Formaldehyd.

Die Umsetzung zur Palladium-Verbindung erfolgt anders als bei den bisherigen Verbindungen nicht direkt über PdCl_2 in salzsaurer Lösung, da hier ein großer Überschuss des nicht kommerziell erhältlichen, hergestellten Amins nötig wäre und außerdem die Wasserlöslichkeit des Amins sehr gering ist. Daher geht man den Umweg über eine Substitutionsreaktion (Abbildung 2.34).

Um die Löslichkeit von PdCl_2 in organischen Lösemitteln zu erhöhen, geht man häufig den Weg über das besser lösliche *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II),^[54] wobei die Benzonitril-Liganden leicht durch andere Liganden ersetzt werden können. Die Chloro-Liganden werden mit Hilfe von Ag_2O im wässrigen Medium abgespalten und man erhält den Dihydroxy- μ -oxo-Komplex, welcher dann in wässrig-alkalischer Lösung vorliegt und direkt mit den entsprechenden Polyolen umgesetzt werden kann. Die wässrigen Lösungen sind gelb und bei 4 °C unter Inertgas unbegrenzt haltbar. Die weiteren Eigenschaften sind vergleichbar mit denen des Pd-en.

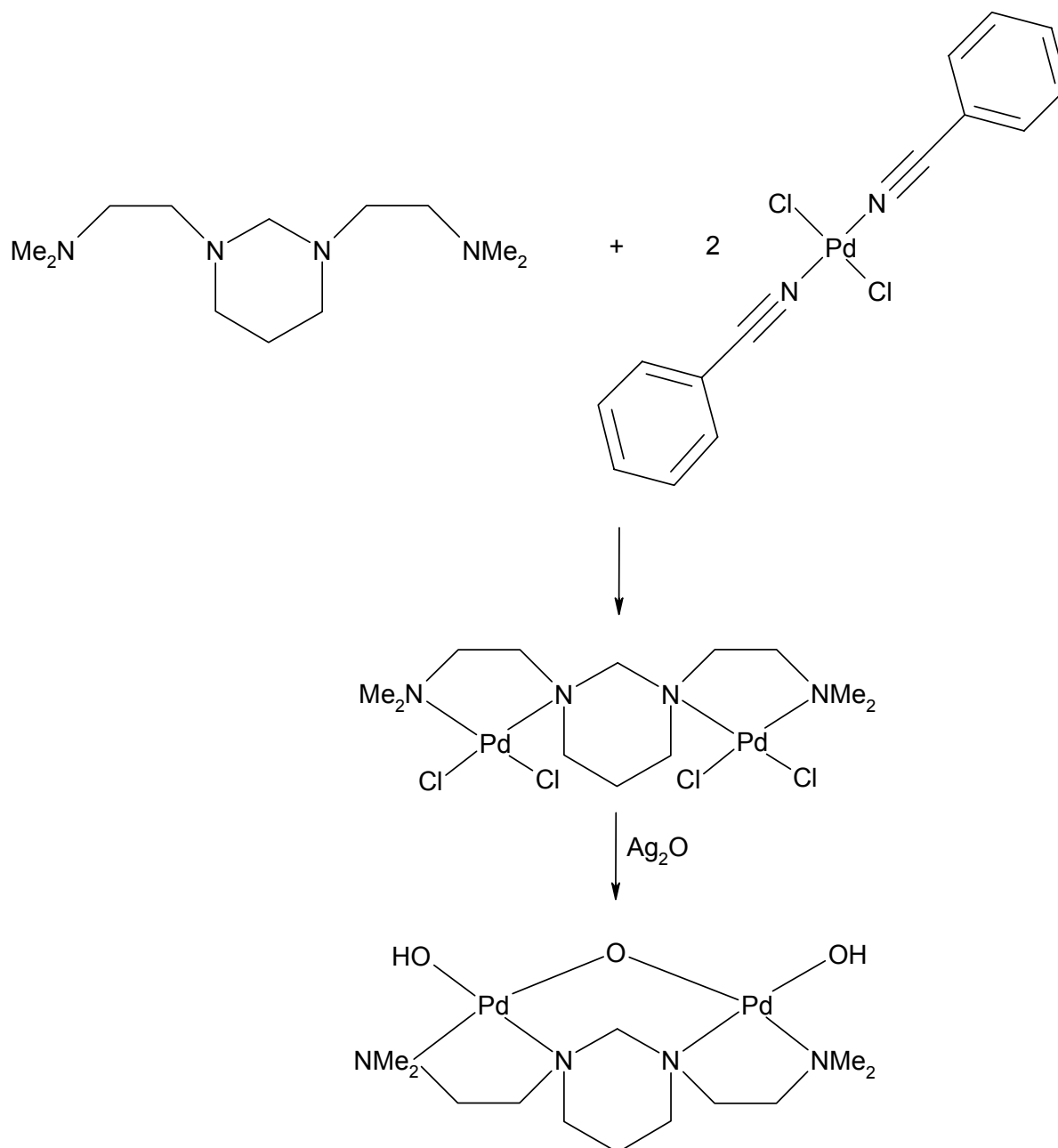


Abbildung 2.34: Reaktionsschema zur Darstellung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) aus 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin.

Wird eine wässrige Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) mit Polyolen umgesetzt, so ist die Reaktionszeit deutlich höher als bei Pd-en. Während bei den Reaktionen mit Pd-en nach 15 min die Reaktion vollständig beendet ist, kann nach 15 minütiger Reaktionszeit bei 4 °C des zweikernigen Palladium-Liganden noch keine sichtbare Umsetzung im NMR-Spektrum erkannt werden. Erst nach eintägigem Rühren bei 4 °C ist die Umsetzung vollständig abgelaufen. Dies kann mit der gegenüber der Hydroxy-Gruppe schwieriger zu substituierenden μ -Oxo-Gruppe erklärt werden. Wie Versuche mit Polyolen jeweils zeigen, reagiert Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-

(dimethylamino)ethylamin)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) nicht wie erhofft zu einem Bis-Diolato-, sondern zu einem Triolato-Komplex. Diese Triolato-Koordination kann mit dem einfachsten Triol, Glycerin, untersucht werden. Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung von Glycerin mit Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) kann in der Umgebung des Komplexmoleküls nicht vollständig gelöst werden, da die Fehlordnung des Anions nicht bestimmt werden kann, jedoch ist das kationische Komplexmolekül selbst zweifelsfrei zu erkennen (Abbildung 2.35).

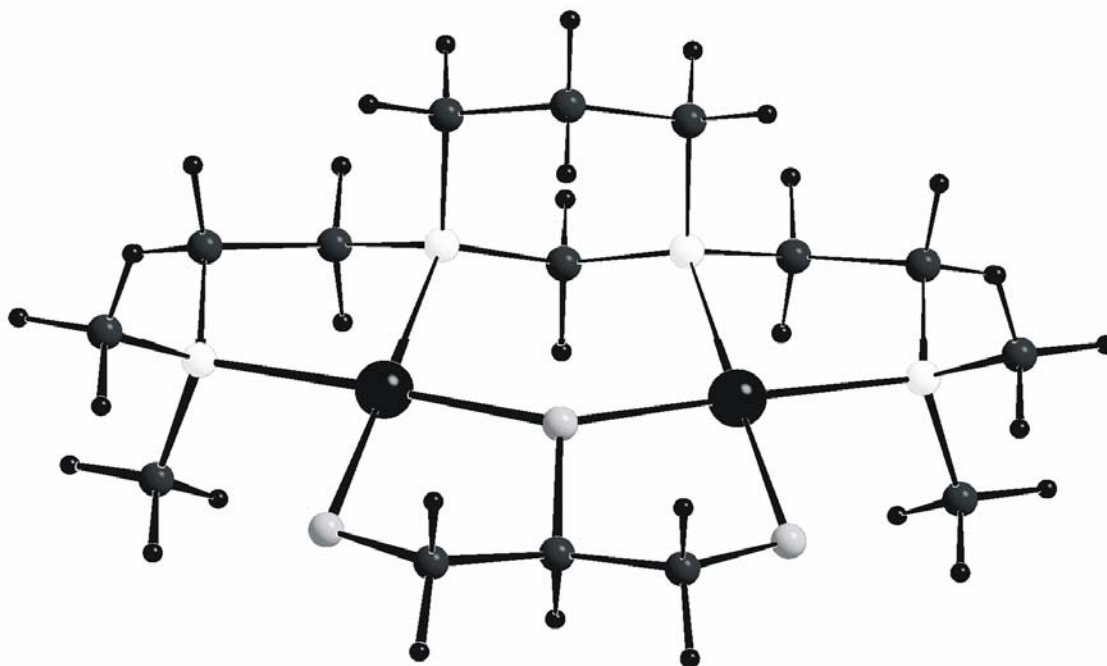


Abbildung 2.35: Molekülstruktur des Komplexes $[(C_{12}H_{28}N_4)Pd_2(Glyc1,2,3H-3)]^+$ im Kristall und in wässriger Lösung. Große Kugeln: Pd; mittlere Kugeln, dunkelgrau: C, hellgrau: O, weiß: N; kleine Kugeln: H.

Es handelt sich bei diesem Komplex um eine monokationische Verbindung. Die Kristalle dieser Verbindung lassen sich NMR-spektroskopisch untersuchen und man erkennt, dass sich kein Gleichgewicht aus freiem Ligand und Komplexverbindung wie bei den Diolato-komplexen einstellt. Der Komplex bleibt bei Raumtemperatur stabil. Die NMR-Verschiebungen sind im Vergleich zu den Diolato-Verbindungen deutlich unterschiedlich (Tabelle 2.14).

Tabelle 2.14: Vergleich der Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Glycerin in Pd-en und in einer wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II). Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu überschüssigem unkomplexiertem Glycerin in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Die genaue Zuordnung erfolgt mit zweidimensionalen NMR-Spektren.

		C1	C2	C3
[(en)Pd(Glyc1,2H ₂)] ^[37b]	δ	72,2	80,6	62,8
	$\Delta\delta$	9,7	8,5	0,3
[(C ₁₂ H ₂₈ N ₄)Pd ₂ (Glyc1,2,3H ₃)] ⁺	δ	66,6	96,8	66,6
	$\Delta\delta$	4,1	24,7	4,1

Während der CIS für alle C-Atome bei den Chelat-Fünfringen der Diolato-Koordination ca. 10 ppm beträgt, ist der CIS bei der Triolato-Koordination deutlich unterschiedlich. Bei dem an das μ -Oxo-Atom gebundenen C-Atom ist der CIS mit ca. 25 ppm höher, dafür liegt er bei den endständigen C-Atomen mit ca. 4 ppm unter den Werten für die Diolato-Koordination. Ähnliche Ergebnisse können auch für alle Zuckeralkohole beobachtet werden.

Wird beispielsweise Dulcit mit obiger Verbindung umgesetzt, so reagieren zwei der Dipalladium-Einheiten mit Dulcit, wodurch Dulcit als Bistriolatoligand koordiniert. Setzt man zum Ladungsausgleich noch Chlorid-Ionen zu, so entstehen durch Eindiffusion von Aceton gelbe Kristallplättchen der Verbindung [(C₁₂H₂₈N₄)₂Pd₄(DulcH₆)] · 2 Cl · 16 H₂O (**12**) (Abbildung 2.36).

12 hat in der Mitte der Bindung C3-C3' ein Inversionszentrum. Über die Triolato-Funktion O1/O2/O3 koordiniert eine Pd₂-Einheit und inversionssymmetrisch dazu eine zweite Pd₂-Einheit. Damit die Triolato-Koordination eintreten kann, weitet sich der Winkel C1-C2-C3 mit 112,2(4)° etwas auf. Die Bindungslänge von Palladium zu μ -O2 ist etwas länger als zu den nichtverbrückenden koordinierenden O-Atomen O1 und O3. Geometrisch bedingt sind die Aufweitung des N-C-N-Winkels im Amin-Liganden und die verlängerten Pd-N-Bindungslängen zu den Hexahydropyrimidin-N-Atomen N2 und N3 im Vergleich zu den bisher untersuchten Verbindungen aus 2.1 und 2.2. Die Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 und O2-C2-C3-O3 liegen mit -47,7(5)° und -49,7(5)° im Bereich der auch bei den Diolato-Komplexen beobachteten Werte. Die sich dabei ausbildenden Chelat-Fünfringe können am Besten als Briefumschlagformen beschrieben werden, wobei die Atome C1 bzw. C3 die weggeklappte Ecke darstellen. Die Entfernung der beiden Palladium-Atome beträgt 3,2 Å, was erwartungsgemäß deutlich kürzer als die 4,5 Å für ein Modell der Xylose-Isomerase ist.

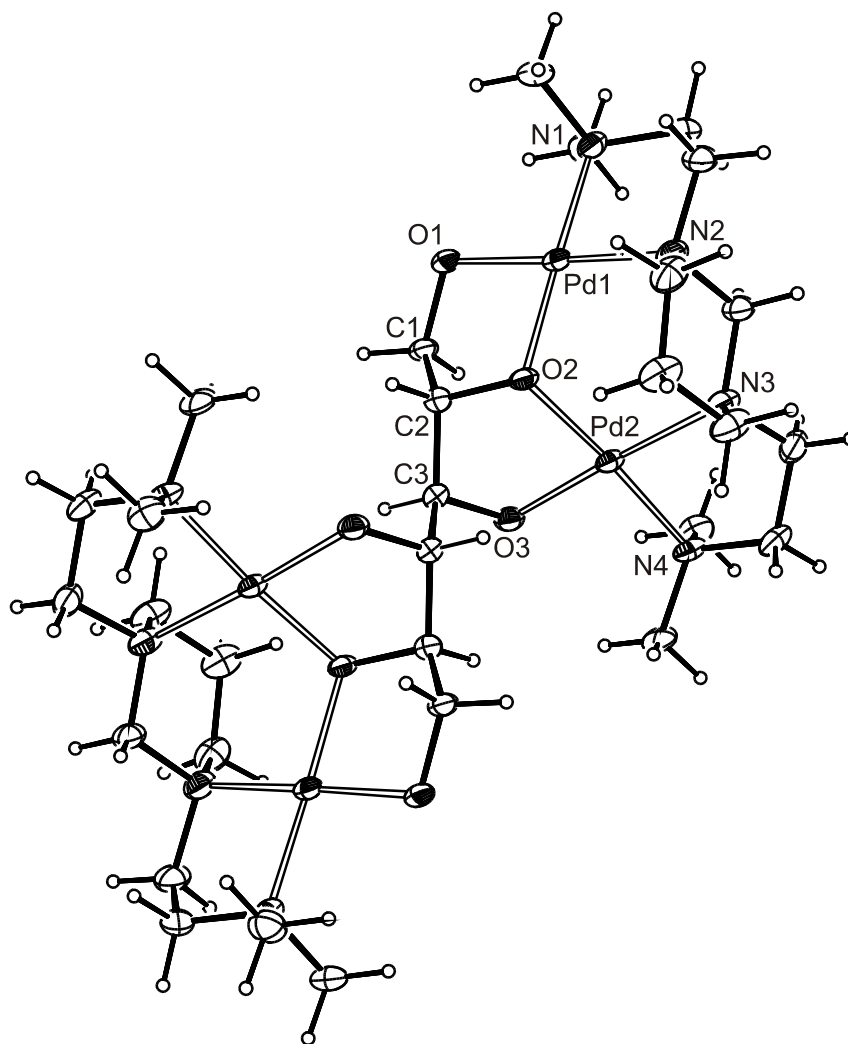


Abbildung 2.36: ORTEP-Darstellung des Komplexes $[(C_{12}H_{28}N_4)_2Pd_4(DulcH_6)]^{2+}$ in **12**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Chlorid-Ionen und Wassermoleküle wurden nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 1,989(3); Pd1-O2 2,004(3); Pd1-N1 2,047(4); Pd1-N2 2,082(4); Pd2-O3 1,968(3); Pd2-O2 2,011(3); Pd2-N4 2,050(4); Pd2-N3 2,105(4); Pd1-Pd2 3,2373(5); O1-Pd1-O2 85,6(1); O1-Pd1-N1 93,0(2); O2-Pd1-N1 174,8(2); O1-Pd1-N2 176,2(2); O2-Pd1-N2 94,6(2); N1-Pd1-N2 87,1(2); O2-Pd2-O3 84,7(1); O3-Pd2-N4 91,9(2); O2-Pd2-N4 175,9(2); O3-Pd2-N3 177,2(1); O2-Pd2-N3 97,2(2); N4-Pd2-N3 86,2(2); Pd1-O2-Pd2 107,48(2); C1-C2-C3 112,2(4); N2-C88-N3 112,5(5). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2: $-47,7(5)$; O2-C2-C3-O3: $-49,7(5)$; O3-Pd2-Pd1-O1: $-8,8(2)$; O2-Pd2-Pd1-O1: $-65,8(2)$; Faltungsparameter^[39]: Pd1-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,413(5)$ Å; $\phi = 70,2(5)^\circ$; Pd2-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,418(5)$ Å; $\phi = 102,5(5)^\circ$; Pd1-O2-Pd2-N3-C88-N2: $Q = 0,865(4)$ Å; $\theta = 18,8(3)^\circ$; $\phi = 10,1(9)^\circ$.

NMR-Experimente beweisen auch hier eindeutig, dass die Reaktionszeit bei dieser Triolato-Koordination deutlich gegenüber einer Diolato-Koordination erhöht ist. Während nach 15 min bei 4 °C noch gar kein Umsatz im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen ist, können nach einer Stunde bei 4 °C erste Produkt-Signale erkannt werden. Ein vollständiger Umsatz ist jedoch erst nach einem Tag Rühren bei 4 °C zu erkennen. Auch hier hat der CIS bei einer Triolato-Koordination andere Werte als bei einer Diolato-Koordination. Das an das μ -Oxo-Atom gebundene C-Atom hat einen CIS von ca. 19 ppm, während die anderen C-Atome CIS-Werte besitzen, die kleiner als 10 ppm sind (Tabelle 2.15).

Tabelle 2.15: Vergleich der Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Dulcit in Pd-en und in einer wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II). Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu überschüssigem unkomplexiertem Dulcit in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt. Die genaue Zuordnung erfolgt mit zweidimensionalen NMR-Spektren.

		C1	C2	C3
[(en) ₂ Pd ₂ (Dulc _{2,3,4,5H₄)}]	δ	65,4	85,4	83,9
	$\Delta\delta$	0,9	13,9	13,2
[(C ₁₂ H ₂₈ N ₄) ₂ Pd ₄ (DulcH ₆) ²⁺	δ	74,3	91,0	79,0
	$\Delta\delta$	9,8	19,5	8,3

Es stellt sich nun die Frage, wie reduzierende Zucker an Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) koordinieren. Es zeigt sich hier, dass die Triolato-Koordination selektiv eine Konfiguration bei den Zuckern Lyxose, Xylose, Ribose, Mannose, Galactose und Glucose bevorzugt. Wie ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, handelt es sich hierbei niemals um offenkettige Formen wie bei der Xylose-Isomerase, sondern stets um die Pyranose-Formen. Betrachtet man beispielsweise das Spektrum mit D-Glucose, so erhält man nach eintägigem Rühren bei 4 °C das in Abbildung 2.37 abgebildete Spektrum.

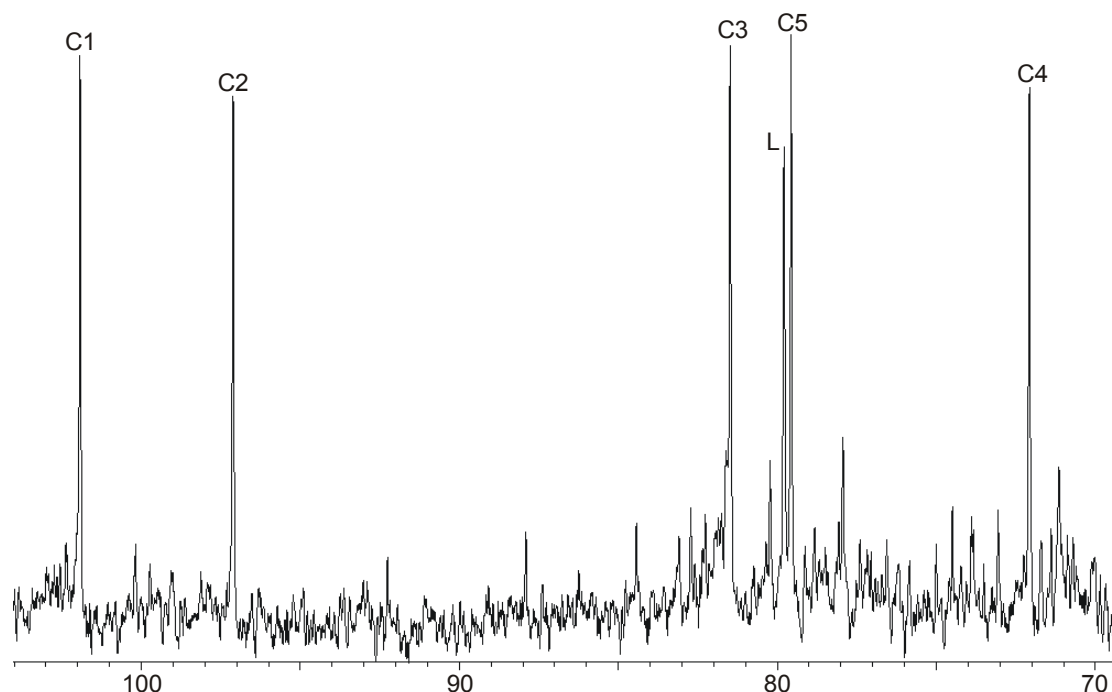


Abbildung 2.37: ^{13}C -NMR-Spektrum von äquimolaren Mengen D-Glucose und Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) gelöst in Wasser. Es ist nur der Abschnitt bis 70 ppm abgebildet, wodurch das Atom C6 der Glucose und weitere Signale des Amin-Liganden (L) nicht zu sehen sind.

Nach den Verschiebungen kann eindeutig die β -Glucopyranose identifiziert werden, die als 1,2,3-Triolat koordiniert. Der CIS von C2 ist daher auf Grund der anbindenden μ -Alkoxo-Gruppe mit 21,5 ppm sehr groß. Weniger groß sind die CIS-Werte für die ebenfalls an koordinierende O-Atome bindenden C-Atome C1 und C3. Sie betragen 4,5 ppm und 4,4 ppm. Die nicht-koordinierenden C-Atome besitzen kleinere Tieffeldverschiebungen als 2,2 ppm. Diese Verschiebungen stimmen gut mit den bei Dulcit und Glycerin bestimmten Werten überein.

Die weiteren aus den NMR-Spektren abgeleiteten Konfigurationen mit den jeweiligen Verschiebungen und CIS-Werten der anderen reduzierenden Zucker sind in Tabelle 2.16 aufgelistet.

Tabelle 2.16: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von wässrigen Lösungen von reduzierenden Zuckern mit äquimolaren Mengen Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) in Wasser. Die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu den unkomplexierten Zuckern^[40] sind als $\Delta\delta$ -Werte angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind halbfett dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
$[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Glcp1,2,3H}_3)]^+$	δ	101,9	97,1	81,6	72,1	79,6	61,3
	$\Delta\delta$	4,5	21,5	4,4	1,0	2,2	-1,0
$[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3H}_3)]^+$	δ	100,4	96,3	78,3	71,1	75,6	61,9
	$\Delta\delta$	5,2	23,6	3,8	3,0	-2,0	-0,6
$[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp1,2,3H}_3)]^+$	δ	102,7	94,8	79,9	70,7	79,2	61,6
	$\Delta\delta$	4,8	21,4	5,6	0,5	3,2	-0,9
$[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)]^+$	δ	101,1	96,0	78,2	70,0	64,2	
	$\Delta\delta$	5,2	24,5	4,0	2,0	-1,5	
$[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Ribp1,2,3H}_3)]^+$	δ	100,8	96,3	72,6	68,2	66,3	
	$\Delta\delta$	5,5	23,8	2,2	0,5	1,8	
$[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Xylp1,2,3H}_3)]^+$	δ	103,1	97,0	81,6	71,6	68,3	
	$\Delta\delta$	5,0	21,5	4,3	0,9	1,6	

Wie aus den Verschiebungen zweifelsfrei hervorgeht, koordinieren die Zucker in der Pyranose-Form über die O-Atome O1, O2 und O3. Man kann für alle Verbindungen die β -Pyranose-Form als koordinierende Hauptspezies finden, bei der Ribose wäre auch noch die α -Pyranose-Form denkbar, auch wenn sie am Modell sterisch ungünstiger ist. Weitere Spezies sind im Gleichgewicht auch vorhanden, jedoch sind deren Signalintensitäten deutlich geringer.

Kristallisationsansätze führen lediglich zu Ölen, auch wenn das Anion variiert wird. Die Lösungen sind selbst bei Raumtemperatur bei maximal einem Äquivalent des reduzierenden Zuckers mindestens einen Tag stabil, bevor man Zersetzung erkennen kann. Lässt man die Lösungen jedoch noch längere Zeit stehen, so kann man selbst bei 4 °C Zersetzung erkennen. Es erscheint dann im ^{13}C -NMR-Spektrum im Carboxyl-Bereich ein weiteres Signal. Führt man Kristallisationsansätze aus diesen Lösungen durch, so kristallisieren im Fall der D-Galactose nach zwei Wochen gelbe Plättchen aus. Die Kristallstrukturanalyse ergibt die in Abbildung 2.38 aufgezeichnete Verbindung $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{Gal1AH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**).

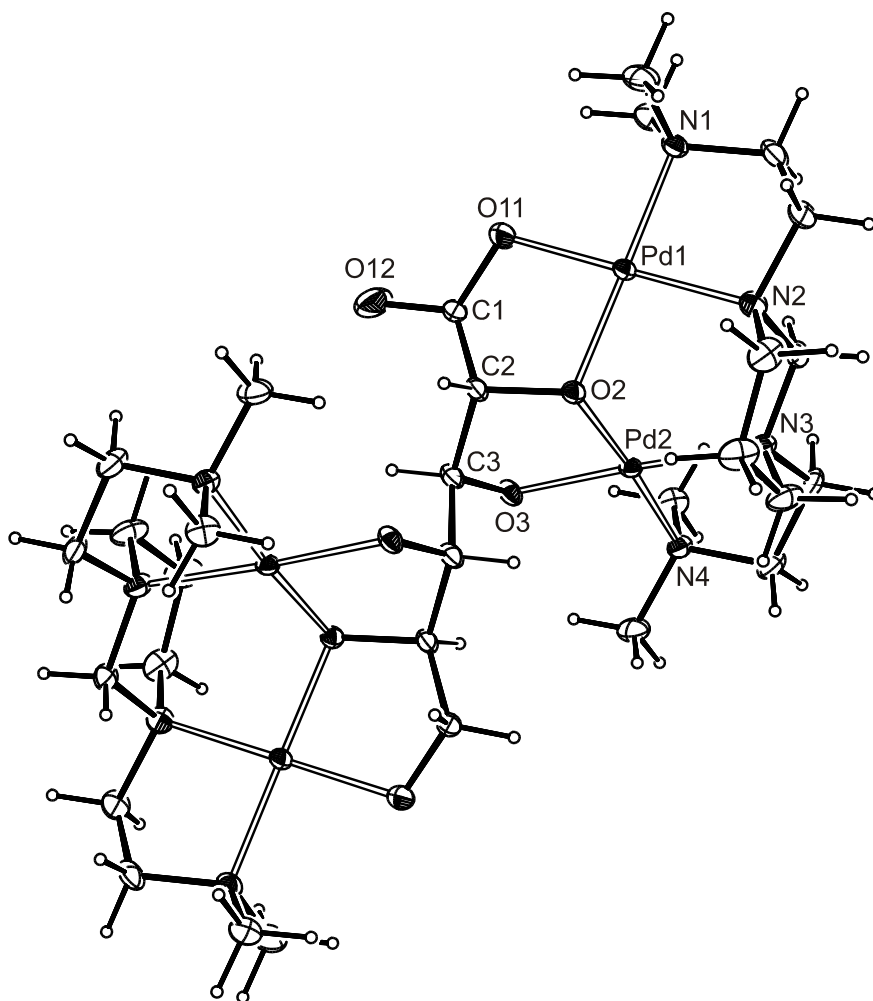


Abbildung 2.38: ORTEP-Darstellung des Komplexes $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{Gal1AH}_6)]^{2+}$ in **13**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Chlorid-Ionen und Wassermoleküle wurden nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O11 1,980(5); Pd1-O2 2,000(4); Pd1-N1 2,050(5); Pd1-N2 2,076(5); Pd2-O3 1,968(4); Pd2-O2 2,012(4); Pd2-N4 2,049(5); Pd2-N3 2,096(5); Pd1-Pd2 3,2186(6); O11-Pd1-O2 85,3(2); O11-Pd1-N1 93,0(2); O2-Pd1-N1 176,1(2); O11-Pd1-N2 176,8(2); O2-Pd1-N2 94,6(2); N1-Pd1-N2 87,2(2); O2-Pd2-O3 84,5(2); O3-Pd2-N4 92,4(2); O2-Pd2-N4 176,1(2); O3-Pd2-N3 177,5(2); O2-Pd2-N3 97,1(2); N4-Pd2-N3 86,0(2); Pd1-O2-Pd2 106,7(2); C1-C2-C3 112,9(5); N2-C88-N3 112,9(5). Torsionswinkel (°): O11-C1-C2-O2: -40,9(7); O2-C2-C3-O3: -49,9(6); O3-Pd2-Pd1-O11: -9,4(2); O2-Pd2-Pd1-O11: -67,4(3); Faltungsparameter^[39]: Pd1-O11-C1-C2-O2: $Q = 0,341(7)$ Å; $\phi = 105,1(8)^\circ$; Pd2-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,420(6)$ Å; $\phi = 103,7(6)^\circ$; Pd1-O2-Pd2-N3-C88-N2: $Q = 0,879(4)$ Å; $\theta = 19,0(3)^\circ$; $\phi = 11,1(10)^\circ$.

Man kann erkennen, dass die Galactose zur Galactonsäure oxidiert wurde und dabei ähnlich wie Dulcit koordiniert. Die Kristallstrukturen der Verbindungen **12** und **13** lassen sich analog lösen, selbst die Kristallwassermoleküle befinden sich an denselben Positionen. Lediglich die Restdichte für das Carboxylat findet man bei der Verbindung **13** mehr. Dementsprechend sind auch alle Strukturdaten vergleichbar mit denen der Verbindung **12**. Da die Carboxylat-Gruppe und die endständige Alkoholat-Gruppe des Dulcits im Kristall statistisch auf die beiden Enden des Dulcits verteilt sind, wird auch diese Struktur in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst. Wird dabei die Besetzung von O12 frei verfeinert, so erfolgt die Verfeinerung genau auf $\frac{1}{2}$. Deswegen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Galactonsäure vorliegt und nicht ein statistisches Gemisch aus Dulcit und Galaktarsäure.

b) Synthese von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II) und dessen Reaktivität gegenüber Polyolen

Um den Abstand der beiden Palladium-Atome zu verändern, wird im Folgenden versucht, den Amin-Liganden zu verändern. Am Modell zeigt sich, dass der Abstand der an die beiden Ethylendiamino-Gruppen koordinierenden Pd-Atome bei einem Imidazolidin-Liganden größer ist, als bei einem Hexahydropyrimidin-Liganden. Die Synthese der Ausgangsverbindung kann dabei analog zu dem in 2.2.4a beschriebenen Liganden erfolgen (Abbildung 2.39).

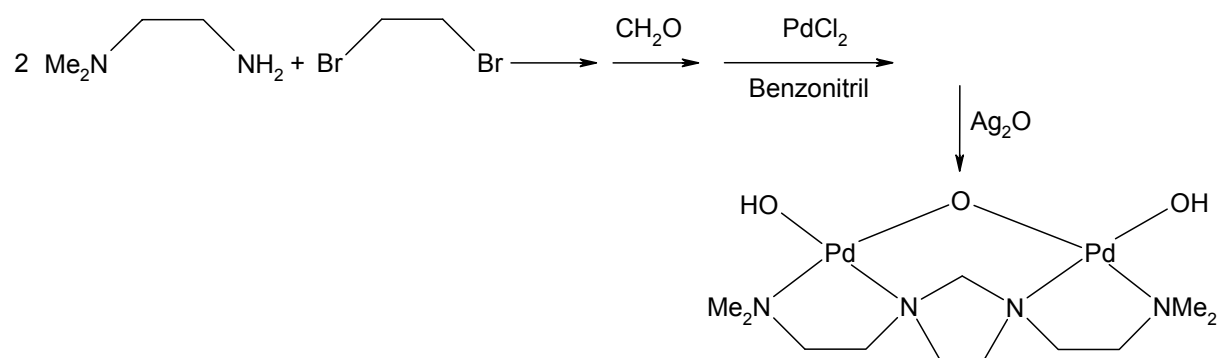


Abbildung 2.39: Reaktionsschema zur Darstellung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II).

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt jedoch auch bei diesem Liganden eine Triolato-Koordination der Polyole. Wird eine wässrige Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II) mit der halbmolaren Menge Dulcit versetzt, so kristallisieren durch Eindiffusion von Aceton gelbe Kristallplättchen der Verbindung [(C₁₁H₂₆N₄)₂Pd₄(DulcH₋₆)] · 2 Cl · 16 H₂O (**14**) (Abbildung 2.40).

Der Pd-Pd-Abstand in Verbindung **14** ist mit 3,2020(9) Å sogar noch kürzer als bei den Verbindungen **12** und **13** mit dem Hexahydropyrimidin-Liganden. Auffällig ist die deutliche Verringerung (ca. 10°) des N-C-N-Winkels im Imidazolidin-Ring im Vergleich zum Hexa-

hydropyrimidin-Ring. Der Imidazolidin-Ring kann am Besten mit einer Briefumschlagform mit weggeklappter Ecke C87 angenähert werden. Sonstige strukturelle Merkmale sind vergleichbar mit denen der Verbindung **12**.

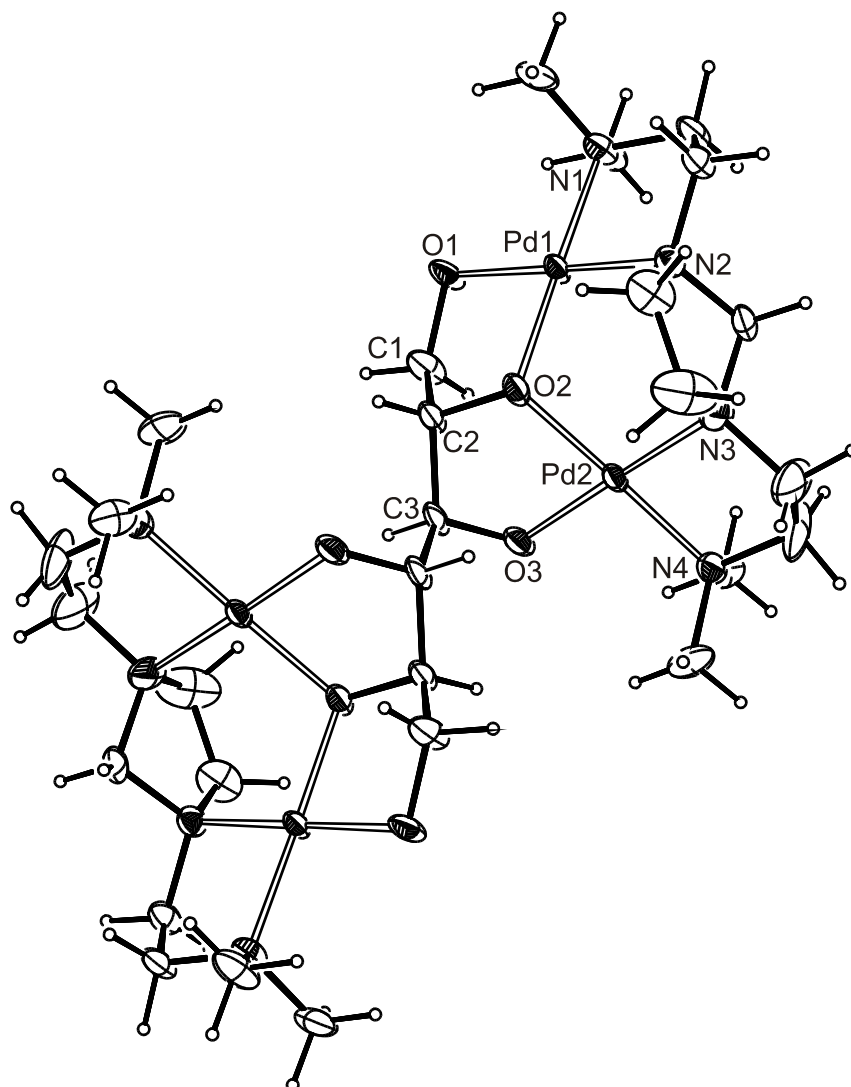


Abbildung 2.40: ORTEP-Darstellung des Komplexes $[(C_{11}H_{26}N_4)_2Pd_4(DulcH_6)]^{2+}$ in **14**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Chlorid-Ionen und Wassermoleküle wurden nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 1,991(6); Pd1-O2 2,005(5); Pd1-N1 2,044(7); Pd1-N2 2,055(7); Pd2-O3 1,967(6); Pd2-O2 2,014(6); Pd2-N4 2,037(8); Pd2-N3 2,067(9); Pd1-Pd2 3,2020(9); O1-Pd1-O2 85,2(2); O1-Pd1-N1 95,5(3); O2-Pd1-N1 178,8(3); O1-Pd1-N2 176,5(3); O2-Pd1-N2 93,5(3); N1-Pd1-N2 85,9(3); O2-Pd2-O3 85,1(3); O3-Pd2-N4 94,2(3); O2-Pd2-N4 178,6(3); O3-Pd2-N3 175,9(4); O2-Pd2-N3 94,5(3); N4-Pd2-N3 86,1(3); Pd1-O2-Pd2 105,6(6); C1-C2-C3 111,9(10); N2-C87-N3 102,2(8). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2: 45,4(13); O2-C2-C3-O3: 49,1(11); O1-Pd1-Pd2-O3: 2,8(3); O1-Pd1-Pd2-O2: 63,3(4); Faltungsparameter^[39]: Pd1-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,406(10)$ Å; $\phi = 243,3(11)^\circ$; Pd2-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,418(10)$ Å; $\phi = 288,1(9)^\circ$; N2-C85-C86-N3-C87: $Q = 0,414(13)$ Å; $\phi = 139,5(18)^\circ$; Pd1-O2-Pd2-N3-C88-N2: $Q = 0,926(7)$ Å; $\theta = 173,1(5)^\circ$; $\phi = 215(4)^\circ$.

Die Reaktivität von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II) gegenüber der Koordination an Polyole gleicht vollkommen der unter 2.2.4a beschriebenen Reaktivität für Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II). Vollständiger Umsatz ist auch hier erst nach eintägigem Rühren bei 4 °C erreicht. Die Kristalle der Verbindung **14** sind unzersetzt löslich in Wasser, es liegen keine sichtbaren Mengen an freiem Ligand im NMR-Spektrum vor. Die CIS-Werte sind für das an ein μ -Oxo-O-Atom bindendes C-Atom wieder ca. 20 ppm, die anderen CIS-Werte liegen unter 10 ppm. Auch bei den reduzierenden Zuckern findet man dieselben Selektivitäten wie unter 2.2.4a beschrieben.

c) Synthese von Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol]-dipalladium(II) und dessen Reaktivität gegenüber Polyolen

Da die unter 2.2.4a und 2.2.4b vorgestellten Liganden zwei Palladium-Atome in lediglich 3,2 Å Entfernung festhalten, wird nun die Synthese eines Amin-Liganden vorgestellt, der zwei Palladium-Atome in größerer Entfernung festhält. Hierbei geht man von α,α' -Dibrom-*p*-xylol aus und setzt mit *N,N*-Dimethylethylendiamin um. (Abbildung 2.41):

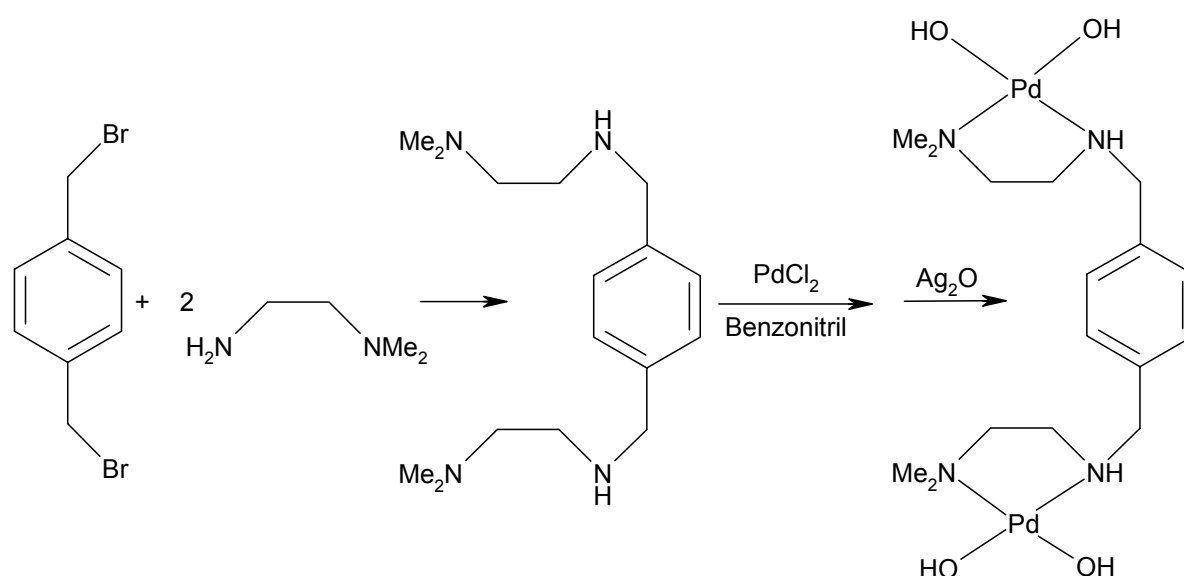


Abbildung 2.41: Reaktionsschema zur Synthese von Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol]-dipalladium(II).

In einer dreistufigen Synthese erhält man eine wässrige Lösung von Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol]-dipalladium(II). Die hier hergestellten 0,1 M Lösungen sind gelbbraun. Sie sind bei 4 °C praktisch unbegrenzt haltbar, jedoch beobachtet man nach ca. einer Woche eine Verdunklung der Lösung. Die Lösungen werden unter Schutzgas aufbewahrt, um eine Absorption von CO₂ zu verhindern.

Polyole koordinieren an diesen Zweikernkomplex als Bisdiolate. Die Koordination kann an der Reaktion mit Ethylenglykol verdeutlicht werden. Lässt man Aceton in Lösungen eindiffundieren, die mehr als zwei Äquivalente Glykol beinhalten, so entsteht zunächst ein gelb-oranges Öl. Dekantiert man von dem Öl und lässt in diese Lösung bei 4 °C Isopropanol eindiffundieren, so erhält man gelbe Kristallplättchen der Verbindung $[(C_{16}H_{30}N_4)Pd_2(EthgH_2)_2] \cdot 11 H_2O$ (**15**) (Abbildung 2.42).

Obwohl das Molekül in der Struktur **15** ein Inversionszentrum besitzt, liegt dort in der Kristallstruktur **15** kein Symmetriezentrum, da die Wassermoleküle diese Symmetrie zerstören.

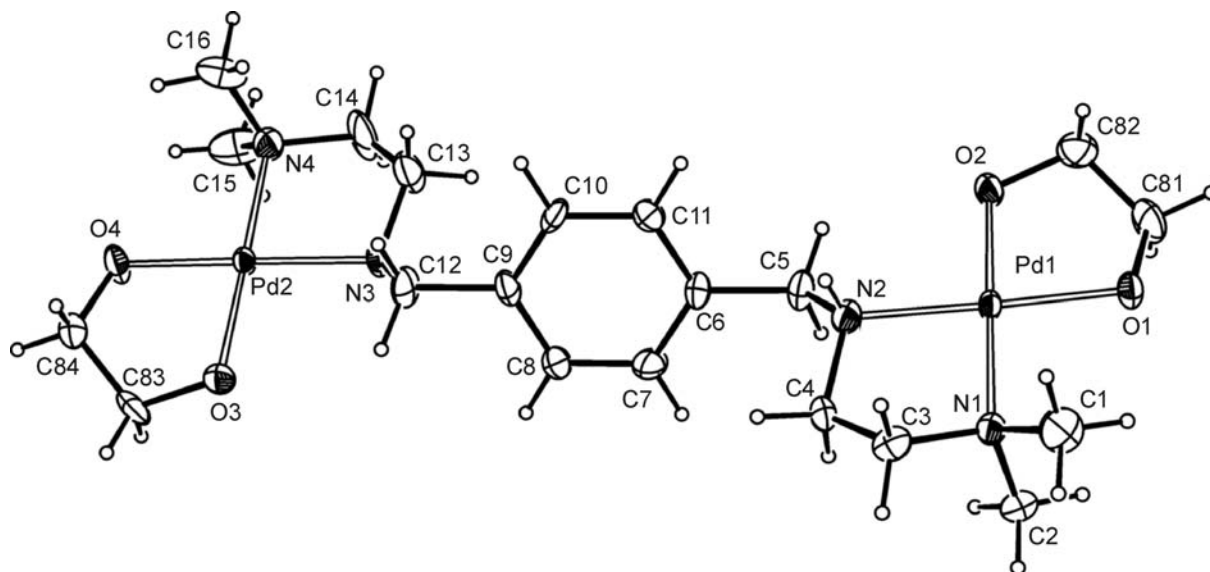


Abbildung 2.42: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(C_{16}H_{30}N_4)_2Pd_2(EthgH_2)_2]$ in **15**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle wurden nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Pd1-O1 2,003(4); Pd1-O2 1,999(4); Pd1-N1 2,042(5); Pd1-N2 2,054(5); Pd2-O3 2,003(4); Pd2-O4 1,996(4); Pd2-N3 2,056(5); Pd2-N4 2,054(5); Pd1-Pd2 11,459(1); O1-Pd1-O2 85,1(2); O2-Pd1-N1 178,9(2); O1-Pd1-N1 94,9(2); O2-Pd1-N2 95,1(2); O1-Pd1-N2 176,9(2); N1-Pd1-N2 85,0(2); O4-Pd2-O3 85,0(2); O4-Pd2-N4 94,4(2); O3-Pd2-N4 179,4(2); O4-Pd2-N3 178,1(2); O3-Pd2-N3 95,2(2); N4-Pd2-N3 85,3(2). Torsionswinkel (°): O1-C81-C82-O2: -51,0(9); O3-C83-C84-O4: 52,3(8); Faltungsparameter der Fünfringe^[39]: Pd1-O1-C81-C82-O2: $Q = 0,394(7)$ Å; $\phi = 91,7(7)^\circ$; Pd2-O3-C83-C84-O4: $Q = 0,412(7)$ Å; $\phi = 272,7(7)^\circ$.

Alle Alkoholat-O-Atome sind Akzeptoren in zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Alle Wassermoleküle sind Donoren in zwei Wasserstoffbrückenbindungen und die beiden NH-Gruppen sind jeweils Donor in einer Wasserstoffbrückenbindung. Somit sind sechs Akzeptor-Stellen mehr als Donorstellen vorhanden, und sechs Wassermoleküle sind daher Akzeptoren in lediglich einer Wasserstoffbrückenbindung.

Die Pd-O-Abstände liegen bei ca. 2,00 Å, während die Pd-N-Abstände mit ca. 2,05 Å etwas größer sind. Durch die Chelatbrücken in der Umgebung des Palladiums wird die quadratisch-planare Umgebung etwas verzerrt. Die Torsionswinkel bei den beiden O-C-C-O-Brücken des Ethylenglykols sind etwas größer als 50° und liegen somit im Bereich von Po-

lyolato-Strukturen mit Zuckeralkoholen und Pd-en. Die beiden Fünfringe O-C-C-O-Pd lassen sich am Besten mit einer Twist-Konformation cT_C beschreiben.

Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man zwei Signalsätze für den Liganden. Dies liegt an den im Vergleich zum freien, nicht an Palladium gebundenen Liganden entstandenen beiden neuen stereogenen Zentren N2 und N3. Somit entstehen in Lösung zwei diastereomere Verbindungen, von denen in Abbildung 2.42 das (*S,R*)-Isomer zu sehen ist. Auch die Signale der Methylgruppen spalten auf. Ist beim unkomplexierten Liganden nur ein Signal für alle vier Methylgruppen zu sehen, so kann man nun zweimal zwei Methyl-Signale beobachten. Der CIS der C-Atome am Ethylenglykol beträgt 8,6 ppm. Die vier erwarteten Signale erscheinen alle bei etwa dem gleichen Feld, man kann lediglich eine Überlagerung mehrerer Signale erkennen.

Wie man bei dieser Struktur erkennt, koordinieren zwei Ethylenglykol-Moleküle als Diolat. Die beiden Palladium-Atome haben einen Abstand von ca. 11,5 Å. Es stellt sich nun die Frage, ob ein Polyol intramolekular als Tetraolat koordiniert, wie es am Modell möglich ist, oder ob das Polyol als Diolat koordiniert und somit zwei verschiedene Polyole mit einem Komplexmolekül reagieren. Leider ergaben sowohl Kristallansätze als auch NMR-Spektren keine Ergebnisse. Deswegen wurde der Ligand leicht modifiziert und ein vergleichbarer *m*-Xylol-Ligand hergestellt.

d) Synthese von Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol]-dipalladium(II) und dessen Reaktivität gegenüber Polyolen

Führt man die unter 2.2.4c beschriebene Reaktion mit α,α' -Dibrom-*m*-xylol durch, so erhält man eine braungelbe wässrige Lösung von Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol]-dipalladium(II) (Abbildung 2.43).

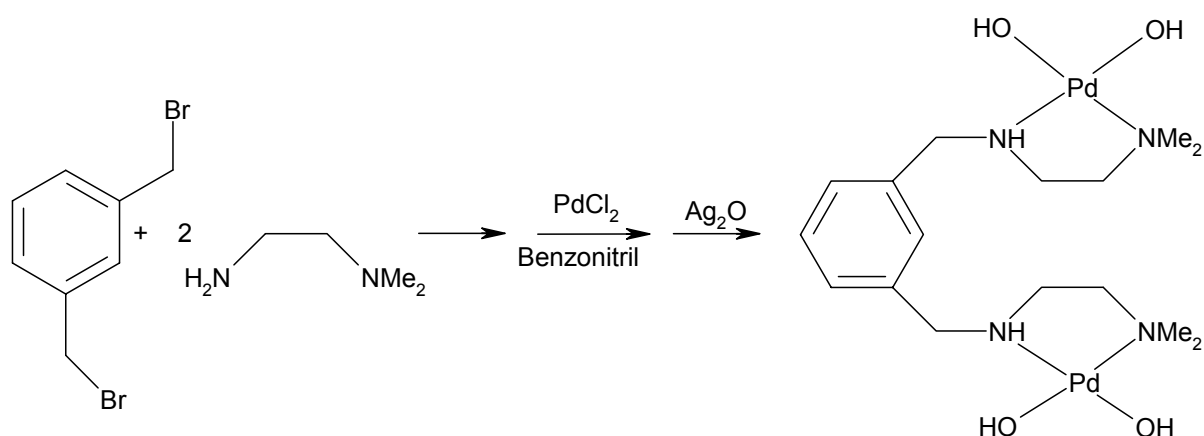


Abbildung 2.43: Reaktionsschema zur Darstellung von Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol]-dipalladium(II).

Die Lösung besitzt dieselben Eigenschaften, wie die Lösung der unter 2.2.4c hergestellten Verbindung. Gibt man Dulcitol zu dieser wässrigen Lösung von Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-

(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol]-dipalladium(II) und lässt bei 4 °C Isopropanol über die Gasphase eindiffundieren, so entstehen nach zwei Wochen gelbe Kristallplättchen der Verbindung $[(C_{16}H_{30}N_4)_2Pd_4(Dulc2,3,4,5H_4)_2] \cdot 18 H_2O$ (**16**) (Abbildung 2.44).

16 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Molekül in Verbindung **16** zeigt zwei der Dipalladium-Einheiten über zwei Dulcit-Moleküle zu einem Ring geschlossen. Das Dulcit ist dabei über O2, O3, O4 und O5 vierfach deprotoniert und bindet über diese Atome an Palladium. Die Koordination erfolgt aber nicht an ein Ligand-Molekül mit zwei Palladium-Atomen, sondern an Palladium-Atome zweier verschiedener Liganden. Die beiden Diolato-Fragmente weisen in entgegengesetzte Richtungen, was auch durch den annähernd -180° betragenden Torsionswinkel O3-C3-C4-O4 ($-176,2(4)^\circ$) deutlich wird. Dadurch können wieder zwei intramolekulare Wasserstoff-brückenbindungen O1-H...O4 und O6-H...O3 ausgebildet werden. Diese festen Wasserstoffbrückenbindungen haben sehr kurze O-O-Abstände (2,544(6) Å bzw. 2,543(6) Å). Diese Anordnung wäre bei einer Anbindung von Dulcit an beide Palladium-Atome eines Moleküls nicht möglich. Der Abstand der beiden Palladium-Atome eines Amin-Liganden ist mit 6,4724(6) Å zwar deutlich kürzer als bei Verbindung **15** aber auch hier kann keine Koordination des Polyols an *ein* Ligand-Molekül erreicht werden.

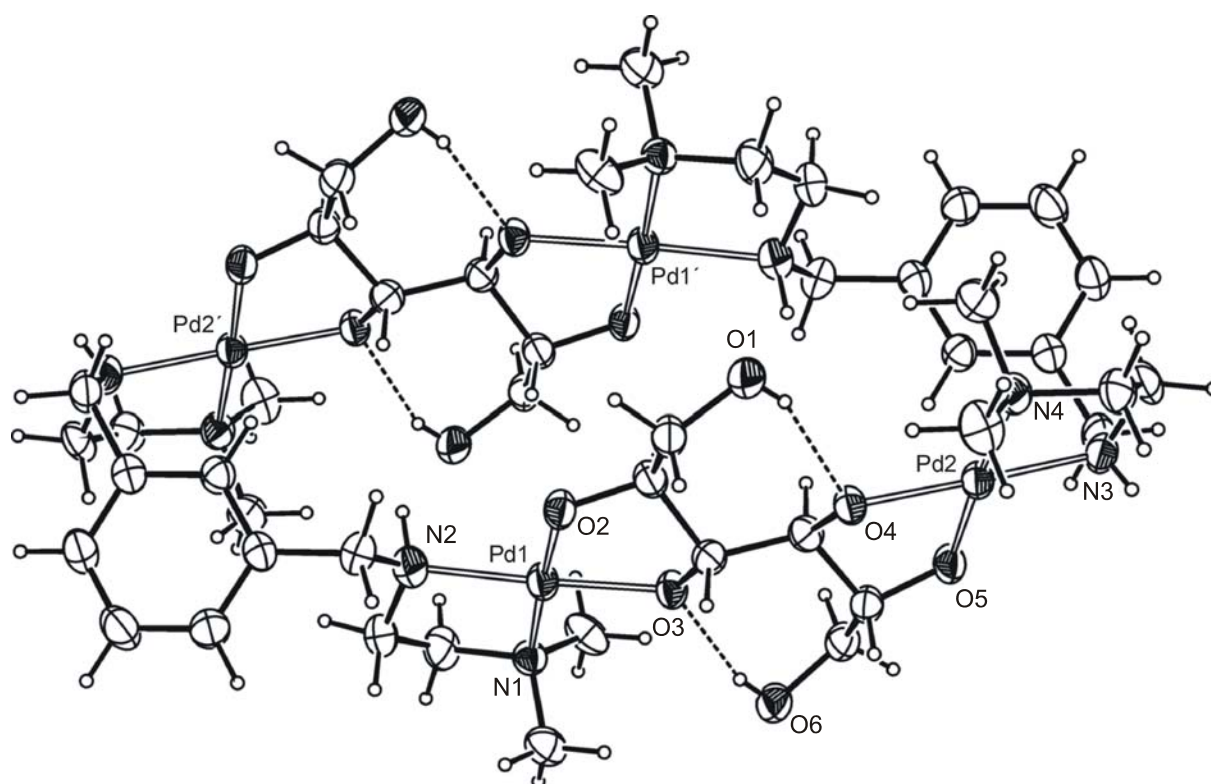


Abbildung 2.44: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(C_{16}H_{30}N_4)_2Pd_4(Dulc2,3,4,5H_4)_2]$ in **16**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle wurden nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Pd1-O2 1,998(4); Pd1-O3 2,000(4); Pd1-N1 2,051(5); Pd1-N2 2,066(6); Pd2-O5 1,983(4); Pd2-O4 2,012(4); Pd2-N3 2,049(5); Pd2-N4 2,066(5); Pd1-Pd2' 6,4724(6); Pd1-Pd2 6,9787(6); O2-Pd1-O3 83,5(2); O2-Pd1-N1 176,2(2); O3-Pd1-N1 94,5(2); O2-Pd1-N2 97,4(2); O3-Pd1-N2 176,1(2); N1-Pd1-N2 84,8(2); O4-Pd2-O5 83,5(2); O5-Pd2-N3 93,7(2); O4-Pd2-N3 175,5(2); O5-Pd2-N4 176,7(2); O4-Pd2-N4 97,8(2); N3-Pd2-N4 85,1(2). Torsionswinkel ($^\circ$): O2-C2-C3-O3: 52,2(6); O4-C4-C5-O5: $-57,6(6)$; Faltungsparameter^[39]: Pd1-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,442(6)$ Å; $\phi = 262,0(5)^\circ$; Pd2-O4-C4-C5-O5: $Q = 0,498(6)$ Å; $\phi = 77,0(5)$.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Lösungen von Polyolen in wässrigen Lösungen von Tetrahydroxy- $[N,N'$ -bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol]-dipalladium(II) liefern leider auch hier analog zu 2.2.4c keine auswertbaren Ergebnisse.

2.3 Umsetzung von Polyolen mit Kupfer(II)-hydroxid in Gegenwart von Base oder Aminen.

Die Koordinationsmöglichkeiten von Kupfer(II) in Anwesenheit von Aminliganden sind wesentlich vielfältiger als die von Palladium(II). Während man bei Pd-en lediglich Diolatokoordination beobachtet, findet man für Kupfer(II) eine hohe Stabilität für $\text{Cu}_2\text{-}\mu$ -Triolato(3-)-Fragmente. Die Ausbildung dieser Fragmente führt häufig zu wesentlich komplizierteren Strukturen, die schwer vorauszusehen sind. Dies wird noch dadurch erschwert, dass ein Aminligand bei entsprechenden pH-Werten deutlich leichter von einem Polyol verdrängt werden kann als bei Palladium(II). pH-abhängige Verteilungskurven am Beispiel des Anhydro-erythrits zeigten, dass bei pH-Werten größer 13 die Bisdiolato-kupfer(II)-Spezies gegenüber der Diamino-diolato-kupfer(II)-Spezies dominiert.^[22]

Von Zuckeralkoholen konnten bisher mit Kupfer(II) neben einem homoleptischen Cu_{16} -Cluster mit D-Sorbit lediglich homoleptische lineare Koordinationspolymere mit Erythrit und Dulcitol hergestellt werden^[29] und mit Erythrit konnte außerdem noch die heteroleptische Verbindung mit Ethylendiamin^[31] strukturell charakterisiert werden (Abbildung 2.45). Diese Strukturen zeigen ähnliche Verknüpfungsmuster wie die Strukturen mit dem Pd(en)-Fragment.

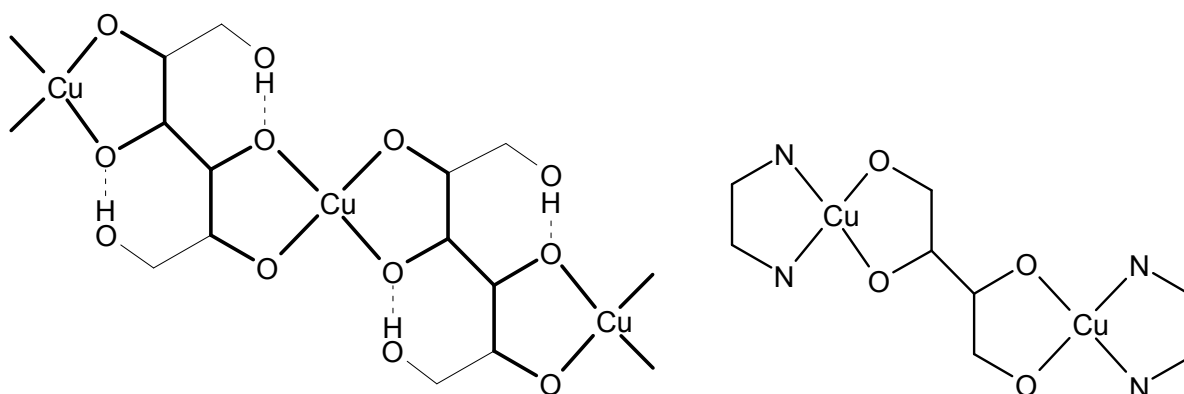


Abbildung 2.45: Auf der linken Seite ist ein Ausschnitt aus den homoleptischen polymeren Cuprationen mit Erythrit und Dulcitol abgebildet. Die Erythrit-Teilstruktur ist halbfett eingezeichnet. Dulcitol bildet eine vergleichbare Struktur aus, die beiden zusätzlichen CH_2OH -Gruppen sind dünn miteingezeichnet. Auf der rechten Seite ist der heteroleptische Komplex von Erythrit mit zwei Cu(en) -Fragmenten abgebildet.

Die erhöhte Stabilität der $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)-}$ Fragmente zeigt sich bei der Struktur von Kupfer(II) mit D-Sorbit. Hierbei entsteht ein sechzehnknerniges homoleptisches Cuprat, welches sich durch über Kupfer eckenverknüpfte Cu_3O_3 -Sechsecke auszeichnet.^[34]

In der Folge sollen nun noch weitere Verbindungen von Kupfer(II) mit Polyolen hergestellt werden und dabei erste Polyolatometallate mit reduzierenden Zuckern synthetisiert werden.

2.3.1 Umsetzung von Cu-en mit Dulcit

Erste Versuche zur Kristallisation von Cu-en mit Dulcit ergaben unregelmäßige, dunkelblaue Kristalle, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.^[55] Lässt man jedoch langsam bei 4 °C Aceton in Lösungen von Dulcit in Cu-en eindiffundieren, so entstehen gleichmäßige dunkelblaue Kristallplättchen. Die Strukturaufklärung der Verbindung $[(\text{en})_2\text{Cu}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (**17**) ergab das Reflexbild eines partiell meroedrischen Zwillings. Dabei wurde ein Individuum vernachlässigt und die Strukturlösung ergab die in Abbildung 2.46 dargestellte Struktur.

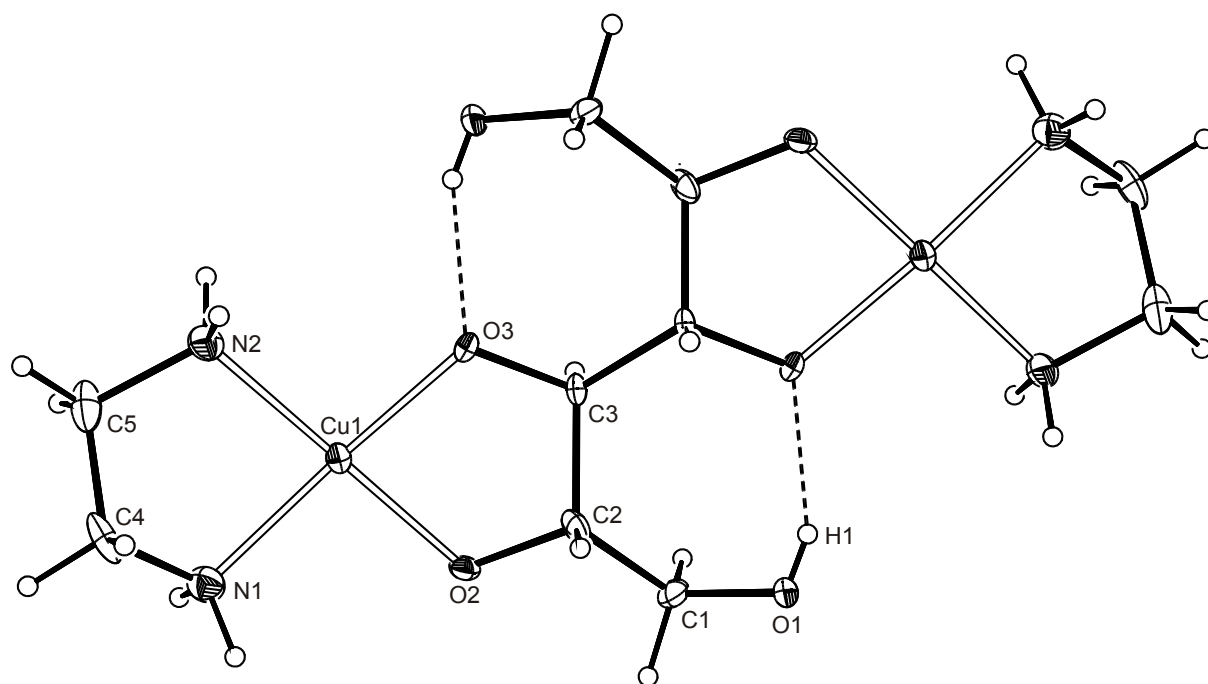


Abbildung 2.46: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{en})_2\text{Cu}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)]$ in **17**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle wurden nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O2 1,933(4); Cu1-O3 1,926(3); Cu1-N1 2,025(4); Cu1-N2 2,024(6); Cu1-O91 2,411(4); O3-Cu1-O2 86,0(1); O3-Cu1-N2 92,8(2); O2-Cu1-N2 175,1(2); O3-Cu1-N1 162,5(2); O2-Cu1-N1 95,7(2); N1-Cu1-N2 84,1(2); O3-Cu1-O91 104,7(2); O2-Cu1-O91 97,2(2); N2-Cu1-O91 87,7(2); N1-Cu1-O91 92,4(2). Torsionswinkel (°): O2-C2-C3-O3: 50,2(5); Faltungswinkel^[39]: Cu1-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,422(5)$ Å; $\phi = 270,1(5)$.

17 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. Ein Inversionszentrum liegt auf der Bindung C3-C3'. Bei **17** handelt es sich um einen Ausschnitt aus der polymeren Kette des homoleptischen Komplexes mit Dulcit, die in Abbildung 2.45 aufgezeichnet ist. Es binden keine zwei Dulcit-Moleküle an ein Cu-Atom, sondern eine Seite wird durch ein en-Molekül blockiert, so dass keine unendliche Kette entstehen kann. Im Gegensatz zur Struktur ohne Ethylendiamin, bei der eine annähernd quadratisch-planare Koordination von vier Sauerstoffatomen um das Kupfer(II) vorliegt, kann man die Umgebung des Kupfers in Verbindung **17** besser als [4+1]-Koordination beschreiben. Es liegen dabei zwei O-Atome und zwei N-Atome in ca. 1,93 Å bzw. 2,02 Å Entfernung vor und ein fünftes O-Atom von einem Wasser-Molekül befindet sich in ca. 2,41 Å Entfernung. Die charakteristische intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O1-H...O3' konnte analog zu allen bisher aufgeklärten Strukturen von Dulcit mit Bisdiolato-Koordination mit Palladium(II) (vgl. 2.2.2b, 2.2.4d und [37a]) und Kupfer(II)^[29] auch hier festgestellt werden. Der Abstand vom Donor-O-Atom zum Akzeptor-O-Atom ist mit 2,526(5) Å auch hier sehr kurz. Durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung werden Winkelspannungen aufgebaut, die dazu führen, dass die C-C-C-Winkel bei 115° bis 117° liegen. Vergleicht man dies mit der homoleptischen Verbindung von Kupfer(II) mit Dulcit, so sind dort diese Winkel mit über 120° durch den kürzeren Donor-Akzeptor-Abstand der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung von 2,482(5) Å noch größer. Der Torsionswinkel O2-C2-C3-O3 ist mit 50,2(5)° etwas kleiner als die entsprechenden Torsionswinkel bei den Diolato-Strukturen von Dulcit mit Palladium-Reagenzien, wo dieser Torsionswinkel stets zwischen 50° und 60° liegt.

Jedes Komplexmolekül in Verbindung **17** kristallisiert mit 7 Wassermolekülen aus. Diese Wassermoleküle sind in ein unendlich ausgedehntes System von Wasserstoffbrückenbindungen eingebettet. Daran sind alle N-H-Donoren und O-H-Donoren beteiligt. Akzeptoren in je zwei Wasserstoffbrückenbindungen sind die O-Atome vom Dulcit und vom Wasser. Für eine asymmetrische Einheit (ein halbes Dulcit-Molekül) gibt es daher 12 Donoren und 13 Akzeptoren, das heißt es bleibt eine Akzeptor-Stelle eines Wasser-O-Atoms frei und bindet an Kupfer mit einem Abstand von 2,411(4) Å.

Charakteristisch für das Wasserstoffbrückenbindungssystem sind die eckenverknüpften Sechsringe O94...O93...O92...O94...O93...O92, die sich, über das Atom O94 verknüpft, zu einer unendlichen Kette entlang [100] ausdehnen. Inmitten dieser Sechsringe liegen Symmetrie-Zentren, während sich das Wasser-O-Atom O94 auf spezieller Lage auf einer zweizähligen Drehachse befindet. An diese Kette sind weitere kooperative Ketten und Ringe von Wasserstoffbrückenbindungen angebunden. Ein Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 2.47 dargestellt, die genauen Angaben zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 2.17 aufgelistet.

Tabelle 2.17: Wasserstoffbrückenbindungen in **17**. Abstände in Å, Winkel in Grad. In Klammern ist die Standardabweichung bezüglich der letzten Dezimalstelle angegeben. D: Donoratom, A: Akzeptoratom.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O1	H1	O3 ⁱ	2,526(5)	0,70(5)	1,88(5)	153(6)
N1	H711	O93	2,999(7)	0,92	2,13	156
N1	H712	O92 ⁱⁱ	2,903(7)	0,92	2,09	146
N2	H721	O2 ⁱⁱⁱ	2,939(7)	0,92	2,07	156
N2	H722	O1 ^{iv}	3,052(7)	0,92	2,21	151
O91	H911	O3 ^v	2,707(6)	0,79(5)	1,94(6)	164(5)
O91	H912	O1 ^{iv}	2,682(6)	0,74(5)	2,01(5)	150(6)
O92	H921	O94	2,803(6)	0,76(5)	2,04(5)	173(6)
O92	H922	O2 ^{iv}	2,601(6)	0,68(7)	1,98(6)	152(7)
O93	H931	O91	2,761(7)	0,85(5)	1,91(5)	173(5)
O93	H932	O92 ^{vi}	2,677(7)	0,75(6)	1,97(6)	159(6)
O94	H941	O93	2,750(6)	0,73(5)	2,03(5)	172(6)

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1,5-x, 0,5-y, z-2; ⁱⁱ x, y-1, z; ⁱⁱⁱ x, 1-y, z+0,5; ^{iv} x, 1+y, z; ^v x, 1-y, z-0,5; ^{vi} x, 2-y, z-0,5.

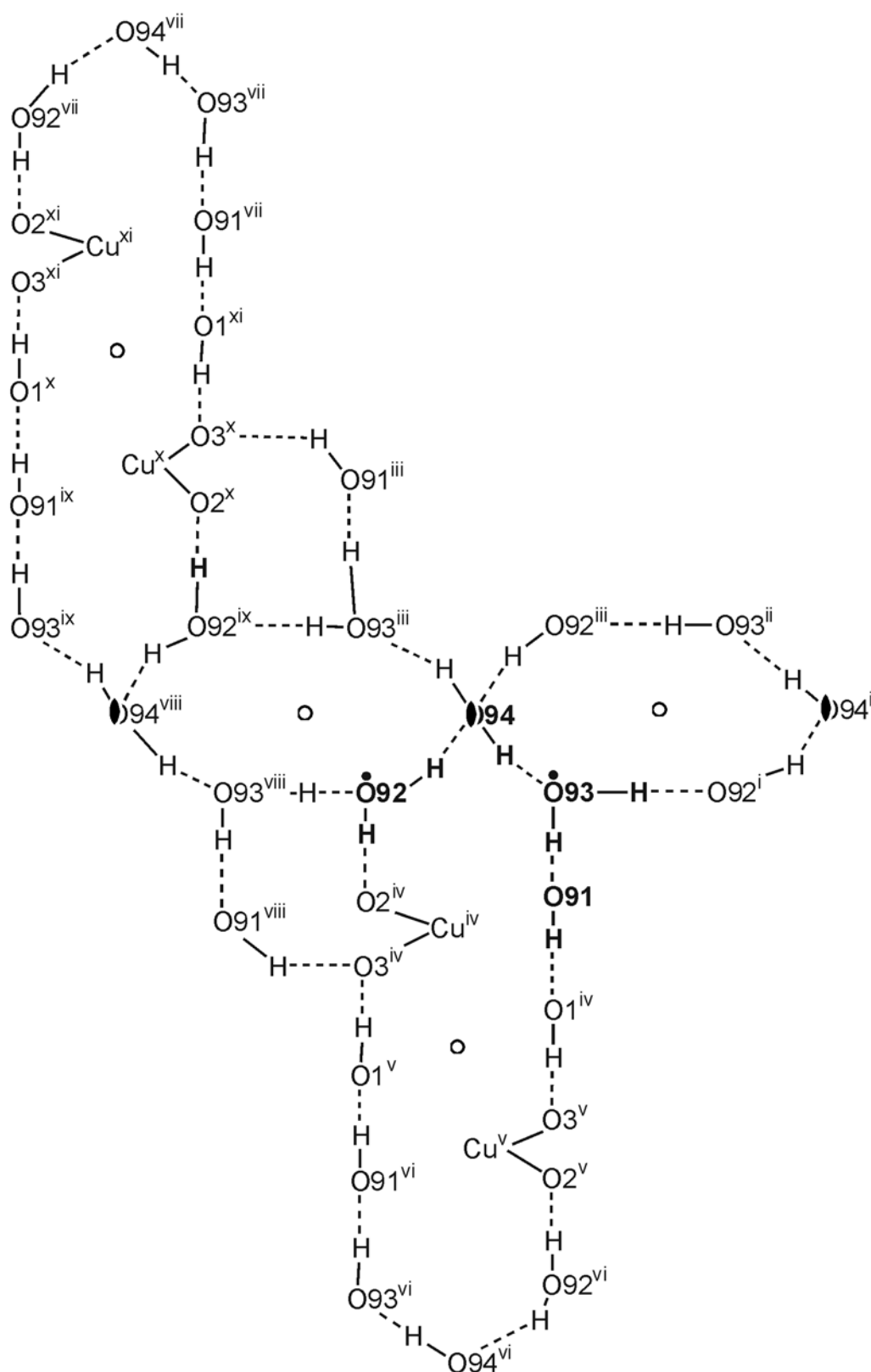


Abbildung 2.47: Wasserstoffbrückenbindungssystem der Verbindung **17** mit Blick entlang $[0\ 1\ 0]$. Alle Atome einer asymmetrischen Einheit sind mit fetter Schrift abgebildet und nur sie sind mit vollständiger Umgebung aufgeführt. Ein Punkt bedeutet einen N-Donor aus dem Ethylendiamin. O94 liegt in spezieller Lage auf einer zweizähligen Drehachse. Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, 2-y, z-0,5$; ⁱⁱ $1-x, 2-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $1-x, y, 1,5-z$; ^{iv} $x, 1+y, z$; ^v $1,5-x, 1,5-y, 2-z$; ^{vi} $1,5-x, 2,5-y, 2-z$; ^{vii} $x-0,5, y-0,5, z$; ^{viii} $x, 2-y, z+0,5$; ^{ix} $1-x, 2-y, 2-z$; ^x $1-x, 1-y, 2-z$; ^{xi} $x-0,5, 0,5+y, z$.

Die Kristallisation anderer Zuckeralkohole mit Kupfer(II) erwies sich als schwierig und wurde nicht weiter verfolgt. Es stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, Kristallstrukturen von reduzierenden Zuckern mit Kupfer(II) zu erhalten, oder ob die Fehling-Reaktion hier eine längere Lagerung, wie sie zur Kristallisation nötig ist, unmöglich macht.

2.3.2 Stabilität von reduzierenden Zuckern in Anwesenheit von Kupfer(II) in alkalischer Lösung

Auch bei Kupfer(II) zeigt sich, dass eine erhöhte Stabilität der Lösungen durch Lagerung bei 4 °C erreicht werden kann. Diese Stabilität wird weiter erhöht, wenn Stickstoffliganden vorhanden sind. Verschiedene Zucker weisen deutlich unterschiedliche Stabilitäten auf. Diese sind in Tabelle 2.18 aufgeführt.

Tabelle 2.18: Stabilität von wässrigen Lösungen von reduzierenden Zuckern bei Anwesenheit von Kupfer(II) bei 4 °C. Die Oxidation kann man durch einen roten Cu₂O-Niederschlag erkennen, bzw. bei der Erythrose durch einen Cu-Spiegel. Homoleptische Lösungen besitzen pH-Werte von 14 und es wurde als Base festes NaOH zugesetzt. Dabei wurden lokale Erwärmungen durch langsame Zugabe der Base vermieden. In der Reihe von oben nach unten fällt die Stabilität.

Zucker	mit Aminligand	homoleptisch
Lyxose	mehrere Monate	mehrere Wochen
Mannose	mehrere Wochen	eine Woche
Allose	mehrere Wochen	eine Woche
Ribose	eine Woche	zwei Tage
Arabinose	eine Woche	ein Tag
Galactose	eine Woche	ein Tag
Glucose	zwei Tage	zwei Stunden
Xylose	zwei Tage	zwei Stunden
Gellobiose	zwei Tage	zwei Stunden
Sorbose	eine Stunde	sofortige Oxidation
Fructose	eine Stunde	sofortige Oxidation
Erythrose	sofortige Oxidation	sofortige Oxidation

Man erkennt deutlich eine Struktur-Stabilitätsabhängigkeit. Die beiden in der Pyranose-Form ähnlichen Zucker Mannose und Lyxose sind hierbei deutlich stabiler als die beiden in ihrer Pyranose-Form vergleichbaren Glucose und Xylose. Ketosen^[56] bzw. Erythrose^[57] sind wesentlich instabiler, bei ihnen ist der Anteil an offenkettiger Form auch deutlich höher (Ketosen > 0,1 % bzw. Erythrose: 12 % Hydrat und Aldehyd). Lediglich die Lösungen, die mindestens zwei Tage bei 4 °C stabil sind, werden näher untersucht.

2.3.3 Umsetzung von D-Lyxose mit Cu-en und Cu-NH₃

Wie man in Tabelle 2.18 erkennen kann, sind Lösungen von Lyxose in Cu-en und Cu-NH₃ bei 4 °C praktisch unbegrenzt haltbar. Lediglich bei Raumtemperatur zerfallen sie nach etwa zwei Tagen. Lässt man Aceton in Lösungen von D-Lyxose in Cu-en eindiffundieren, die D-Lyxose:Cu-Verhältnisse zwischen 2:1 und 1:2 besitzen, so entstehen nach einer Woche blaue Kristalle von [(en)₂Cu₃(β-D-Lyxp1,2,3H₃)₂] · 6 H₂O (**18**) (Abbildung 2.48).

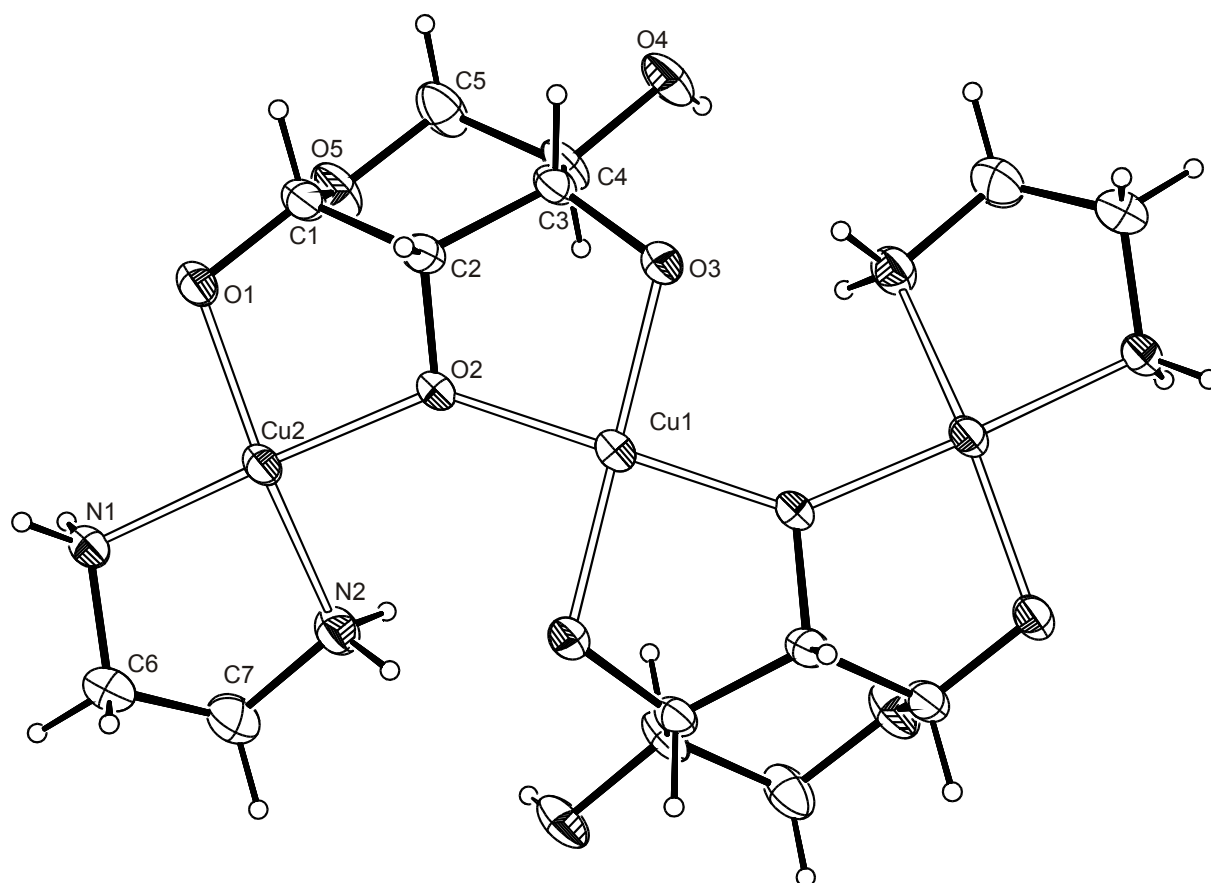


Abbildung 2.48: ORTEP-Darstellung des Moleküls [(en)₂Cu₃(β-D-Lyxp1,2,3H₃)₂] in **18**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle sind nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O3 1,936(2); Cu1-O2 1,940(2); Cu2-O2 1,943(2); Cu2-O1 1,946(2); Cu2-N1 2,004(3); Cu2-N2 1,998(3); Cu2-O91 2,350(3); Cu1-Cu2 3,6365(4); O3-Cu1-O3' 168,3(2); O3-Cu1-O2 86,5(1); O3-Cu1-O2 95,6(1); O2-Cu1-O2' 159,5(2); O2-Cu2-O1 86,1(1); O2-Cu2-N2 92,9(1); O1-Cu2-N2 162,3(1); O2-Cu2-N1 177,5(1); O1-Cu2-N1 96,2(1); N1-Cu2-N2 84,6(1); O2-Cu2-O91 92,1(1); N2-Cu2-O91 98,8(1); N1-Cu2-O91 88,7(1); O1-Cu2-O91 98,8(1); Cu1-O-Cu2 139,0(1). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2: 47,5(4); O2-C2-C3-O3: -47,1(4); Faltungsparameter^[39]: Cu1-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,386(4)$ Å; $\phi = 85,1(4)$; Cu2-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,383(4)$ Å; $\phi = 268,2(4)$; O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0,546(4)$ Å; $\theta = 11,7(4)^\circ$; $\phi = 327(2)^\circ$.

18 kristallisiert in der Raumgruppe *C*₂. In Abbildung 2.48 erkennt man das C₂-symmetrische Molekül, wobei Cu1 in spezieller Lage auf der zweizähligen Drehachse liegt. Lyxose ist hier im Gegensatz zu der Struktur mit Pd-en ein Triolato-Ligand. Dies liegt an der Stabilität der Cu₂-μ-triolato(3-)-Fragmente und an der Möglichkeit, dass ein Polyolat das

Ethylendiamin vom Kupfer verdrängen kann. Somit bindet kein Ethylendiamin an das zentrale Cu1. Die Lyxose befindet sich in der β -Pyranose-Form, so dass sich eine *cis-cis*-Anordnung der drei O-Atome O1–O3 einstellen kann. In der α -Pyranose stünden die O-Atome O1 und O2 *trans*-diaxial, wodurch eine Koordination unmöglich wäre. Deutlich wird in dieser Struktur der Unterschied zwischen einer [4+1]-Koordination an Kupfer-Atomen mit der näheren Umgebung N_2CuO_2 gegenüber der Vierfach-Koordination der Kupfer-Atome mit der näheren Umgebung CuO_4 . Während kein Wassermolekül an das zentrale Cu1 bindet, findet man in 2,350(3) Å Entfernung zum Atom Cu2 ein O-Atom von einem Wassermolekül.

Die Alkoxy-O-Atome O1 und O3 sind wie üblich Akzeptoren in zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Dagegen sind die Akzeptoreigenschaften des verbrückenden O-Atoms O2 durch die beinahe planare Umgebung seiner Substituenten geschwächt und es ist nur Akzeptor in *einer* Wasserstoffbrückenbindung. Die N-H-Gruppe vom Ethylendiamin bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum deprotonierten Alkoxid O3 aus. Der Donor-Akzeptor-Abstand ist mit 2,847(4) Å für eine Wasserstoffbrückenbindung von einem N-Atom zu einem O-Atom kurz.

Bisher konnte noch von keiner Diammino-diolato-kupfer(II)-Verbindung die Kristallstruktur bestimmt werden. Dies verwundert, denn Schweizers Reagenz spielt eine wichtige Rolle als Lösungsmittel von Cellulose. Gibt man D-Lyxose und $Cu(OH)_2$ im Molverhältnis 1:2 bis 2:1 in wässrig-ammoniakalische Lösungen und lässt aus der Gasphase in die entstandenen dunkelblauen Lösungen Aceton eindiffundieren, so entstehen nach einer Woche dunkelblaue Kristalle der Verbindung $[(NH_3)_4Cu_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6 H_2O$ (**19**) (Abbildung 2.49).

Genauso wie **18** kristallisiert auch **19** in der Raumgruppe $C2$. Die Struktur ist vergleichbar mit der Struktur von **18**. Lediglich der N-Cu-N-Winkel ist nun auf Grund der fehlenden Ethylenbrücke stark aufgeweitet. Auch hier weist das Kupfer-Atom mit der näheren N_2CuO_2 -Umgebung eine [4+1]-Koordination auf, wobei hier wiederum die fünfte Koordinationsstelle durch ein Wassermolekül besetzt ist, während das Kupfer-Atom mit näherer CuO_4 -Umgebung eine Vierfach-Koordination aufweist. Die Torsionswinkel O-C-C-O der an Kupfer koordinierende Fragmente liegen bei etwa $47,5^\circ$ und sind somit ähnlich groß wie bei den Strukturen mit $Pd_2\text{-}\mu\text{-triolato}(3-)$ -Koordination.

Versucht man heteronukleare Komplexe der Form $[(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2CuPd_2(en)_2]$ herzustellen, so erkennt man im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale für die binukleare Verbindung $[(en)_2Pd_2(\beta\text{-D-LyxpH}_4)]$. Kupfer scheint hier also eine homoleptische Verbindung mit Lyxose auszubilden. Daraufhin wurden zahlreiche Versuche gestartet, diese homoleptische Verbindung röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren, jedoch wurden lediglich in Kristallansätzen mit CsOH als Base Kristalle erhalten. Bei der Bestimmung der Metrik für diese sehr streuschwachen und weichen Kristalle wird eine sehr große Zelle erhalten. Eine vollständige Kristallstrukturbestimmung war jedoch wegen der Instabilität der Kristalle nicht möglich.

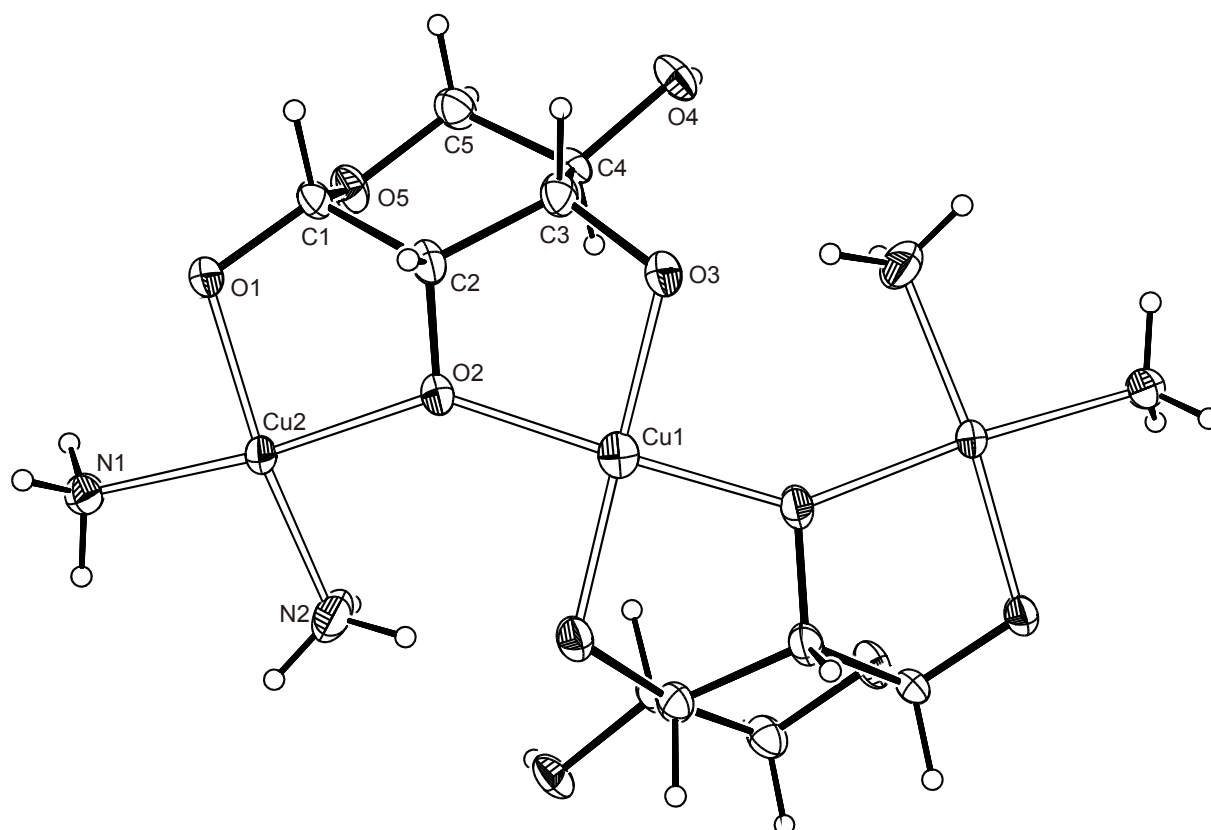


Abbildung 2.49: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{NH}_3)_4\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyx}p1,2,3\text{H}_3)_2]$ in **19**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle sind nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O3 1,932(3); Cu1-O2 1,970(3); Cu2-O2 1,983(3); Cu2-O1 1,930(2); Cu2-N1 2,002(3); Cu2-N2 1,972(3); Cu2-O91 2,427(4); Cu1-Cu2 3,7496(5); O3-Cu1-O3' 168,4(2); O3-Cu1-O2 86,9(1); O3-Cu1-O2 95,0(1); O2-Cu1-O2' 160,9(2); O2-Cu2-O1 86,1(1); O2-Cu2-N2 90,8(1); O1-Cu2-N2 166,1(2); O2-Cu2-N1 172,9(1); O1-Cu2-N1 88,3(1); N1-Cu2-N2 93,6(2); O2-Cu2-O91 96,4(1); N2-Cu2-O91 93,3(2); N1-Cu2-O91 88,9(1); O1-Cu2-O91 100,5(1); Cu1-O2-Cu2 143,1(2). Torsionswinkel (°): O1-C1-C2-O2: 48,2(5); O2-C2-C3-O3: -47,3(4); Faltungsparemeter^[39]: Cu1-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,381(4)$ Å; $\phi = 96,2(4)$; Cu2-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,386(4)$ Å; $\phi = 261,6(4)$; O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0,555(4)$ Å; $\theta = 11,9(4)^\circ$; $\phi = 349(2)^\circ$.

2.3.4 Umsetzung von D-Mannose mit Kupfer(II)

D-Mannose hat in seiner Pyranose-Form eine vergleichbare Struktur wie die D-Lyxose (Abbildung 2.50), und so würde man eine analoge Struktur mit Kupfer(II) wie in **18** und **19** erwarten.

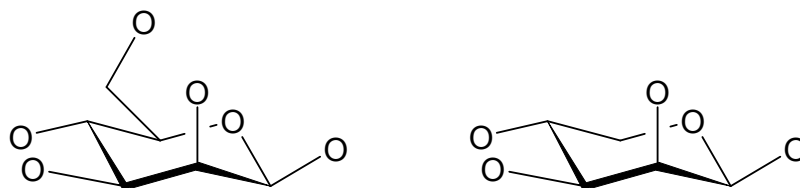


Abbildung 2.50: Vergleichbare Strukturen der D-Mannose (links) und der D-Lyxose (rechts) in der β -Pyranose-Form.

Vergleichbare Strukturen von Lyxose und Mannose bilden sich beispielsweise auch mit Pd-en aus, beide koordinieren in ihrer β -Pyranose-Form als Bisdiolat.

Die Kristallisation aus Lösungen von Mannose in Cu-en erweist sich jedoch als deutlich schwieriger als bei der Lyxose, obwohl auch hier die Lösungen über mehrere Wochen stabil sind. Nach dreifacher Filtration (Entfernung von mikrokristallinen Feststoffen und von Cu_2O) von Lösungen, die äquimolare Mengen $\text{Cu}(\text{OH})_2$, D-Mannose und die doppelte Menge an Ethylendiamin besitzen, kristallisieren nach insgesamt drei Monaten dunkelblaue Kristalle aus hellblauen Lösungen aus. Die Struktur der Verbindung $[(\text{en})_2\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2] \cdot 28,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**20**) ist in Abbildung 2.51 aufgeführt.

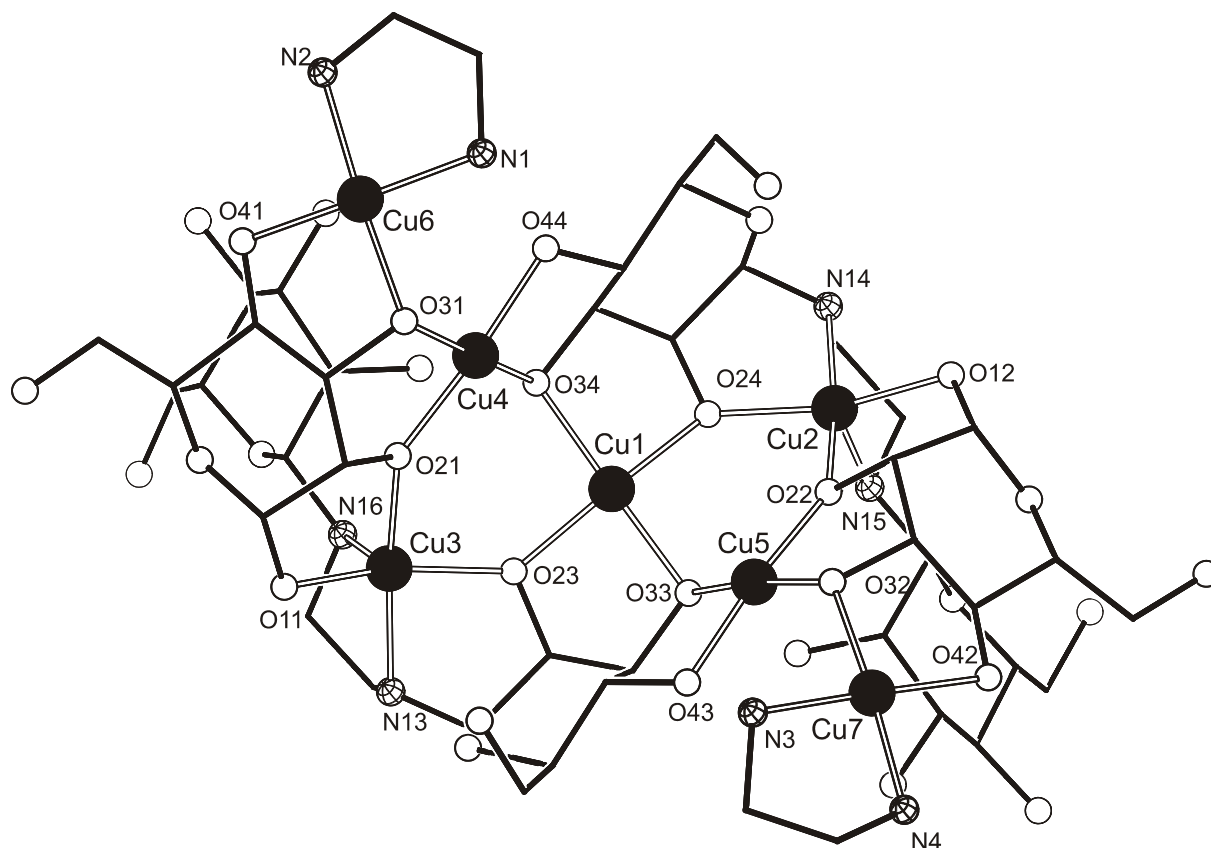


Abbildung 2.51: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(\text{en})_2\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2]$ in **20**. Große Kugeln, schwarz: Cu; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome sind weggelassen. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O24 1,923(11); Cu1-O23 1,929(10); Cu1-O34 1,963(11); Cu1-O33 1,967(11); Cu1-O94 2,632(14); Cu2-O24 1,941(10); Cu2-O22 1,949(11); Cu2-O12 1,952(10); Cu2-N14 2,056(12); Cu2-N15 2,323(15); Cu3-O11 1,906(12); Cu3-O23 1,959(10); Cu3-O21 1,978(13); Cu3-N13 2,032(15); Cu3-N16 2,339(13); Cu4-O21 1,918(12); Cu4-O44 1,930(11); Cu4-O34 1,973(12); Cu4-O31 1,989(13); Cu4-O94 2,852(15); Cu5-O22 1,906(11); Cu5-O43 1,925(12); Cu5-O32 1,944(11); Cu5-O33 1,977(11); Cu5-O94 2,804(16); Cu6-O41 1,953(13); Cu6-O31 1,987(13); Cu6-N1 1,977(18); Cu6-N2 1,995(18); Cu6-O924 2,37(4); Cu7-O32 1,977(12); Cu7-O42 1,994(12); Cu7-N3 1,96(2); Cu7-N4 2,023(17); Cu7-O920 2,86(3); Cu1-Cu5 3,249(3); Cu1-Cu4 3,286(3); Cu1-Cu2 3,575(3); Cu1-Cu3 3,582(3); Cu2-Cu5 3,638(3); Cu3-Cu4 3,648(3); Cu4-Cu6 3,514(3); Cu5-Cu7 3,433(3); Cu4-O21-Cu3 138,9(6); Cu6-O31-Cu4 124,2(6); Cu5-O22-Cu2 141,4(6); Cu5-O32-Cu7 122,1(6); Cu1-O23-Cu3 134,3(6); Cu1-O33-Cu5 110,9(6); Cu1-O24-Cu2 135,4(6); Cu1-O34-Cu4 113,2(5).

20 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12$. Man erkennt eine deutlich kompliziertere Struktur als in **18** und **19**. Der siebenkernige Cluster wird durch sechs Mannopyranosemoleküle zusammengehalten. Dabei haben vier Mannose-Moleküle am anomeren C-Atom mit einem Ethylendiamin-Molekül reagiert. Eine *N*-Glycosid-Bildung wurde auch schon für Nickel-Komplexe mit Mannose und *N,N'*-Dimethylethylendiamin beobachtet.^[58] Hierbei wurden aber mit 65 °C deutlich drastischere Bedingungen verwendet. *N*-Glycoside werden normalerweise durch Umsetzung von Hexosen und Pentosen mit konzentrierten alkoholischen Lösungen von Ammoniak erhalten.^[59] Die direkte Reaktion von Aldosen mit primären und sekundären Aminen führen zu *N*-Alkylglycosiden.^[60] Die Reinigung durch Kristallisation wird jedoch durch die Umsetzung mit 4,6-*O*-Benzyliden-D-glucopyranose erleichtert.^[61] *N*-Alkylglycoside sind reaktive Verbindungen und werden leicht hydrolysiert^[62] bzw. isomerisieren analog zu den reduzierenden Zuckern in Lösung.^[63]

Durch die en-Brücke sind über jeweils das C1-Atom zwei Mannose-Moleküle in der β -Pyranose-Form *N*-glycosidisch miteinander verbunden (Abbildung 2.52). In der Verbindung **20** sind zwei dieser Fragmente pro Cu₇-Einheit eingebaut. Dabei bindet jeweils das eine Mannose-Fragment über sein N-Atom und seine drei O-Atome O2–O4 an drei Cu-Atome. Das andere *N*-glycosidisch gebundene Mannose-Molekül bindet lediglich über sein N-Atom.

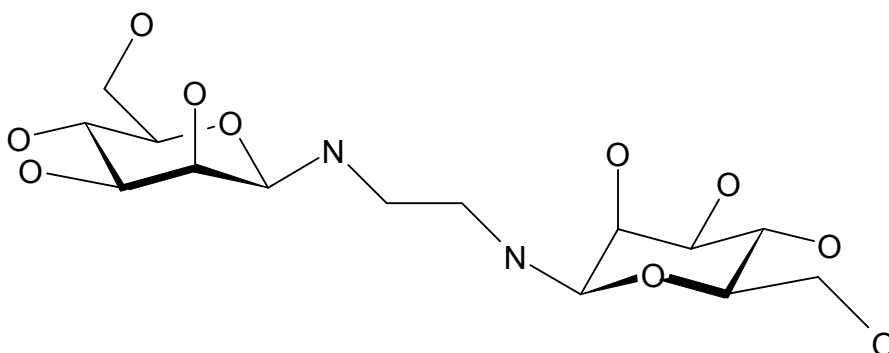


Abbildung 2.52: Zwei über ein Ethylendiaminmolekül *N*-glycosidisch gebundene β -D-Mannopyranosemoleküle. H-Atome sind nicht abgebildet. Dieses Fragment ist zweimal in **20** vorhanden.

Zwei weitere Mannose-Moleküle liegen als Tetraolat koordiniert vor und binden so an drei Cu-Atome. Zwei Ethylendiamin-Moleküle besetzen die freien restlichen Koordinationsstellen, so dass ein elektroneutraler Cluster entsteht.

Auf diese Weise entstehen zwei eckenverknüpfte Cu₃O₃-Sechsecke, wie sie bereits häufiger bei Kupfer-Polyolato-Komplexen beobachtet wurden.^[29a,34,64,65] Eine klare [4+1]-Koordination weisen die Kupfer-Atome Cu₂, Cu₃ und Cu₆ auf. Bei den Atomen Cu₂ und Cu₃ binden drei O-Atome und ein N-Atom in weniger als 2,1 Å Entfernung, während ein weiteres N-Atom in ca. 2,33 Å Entfernung vorhanden ist. Diese Koordination wird durch die Geometrie des Clusters vorgegeben. Bei dem Kupfer-Atom Cu₆ wird die Umgebung durch ein Kristallwassermolekül vervollständigt, wie man es häufiger bei einer N₂CuO₂-Koordination beobachtet. Alle Kupferatome mit vier Sauerstoffatomen in der Umgebung weisen eine Vierfach-Koordination ohne weiteren Liganden innerhalb von 2,6 Å Entfernung

auf. Ungewöhnlicherweise besitzt auch das Atom Cu7 diese Vierfach-Koordination, trotz einer N_2CuO_2 -Umgebung.

Die Kupfer-Kupfer-Abstände der über O-Atome verbrückten Kupfer-Atome liegen zwischen 3,249(3) Å und 3,648(3) Å. Der Abstand liegt lediglich für zwei Kupfer-Atome dann unter 3,3 Å, wenn sie beide CuO_4 -Koordination besitzen. Sonst liegt der Cu-Cu-Abstand über 3,4 Å. Dementsprechend findet man auch die kleinsten Cu-O-Cu-Winkel zwischen Cu1 und Cu4 bzw. Cu1 und Cu5, also zwischen zwei Cu-Atomen mit CuO_4 -Umgebung.

Lösungen von D-Mannose in stark alkalischen Lösungen sind auch ohne Amin-Liganden ca. eine Woche bei 4 °C stabil. Aus diesen Lösungen gelingt es, nach einer Woche durch Diffusion von Aceton aus der Gasphase bei 4 °C hellblaue Kristalle der Verbindung $\text{KNa}_3[\text{Cu}_5(\beta\text{-D-Manp1,2,3H}_3)_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2] \cdot \text{D-Manp} \cdot 16,78 \text{ H}_2\text{O}$ (**21**) (Abbildung 2.53) zu erhalten, welche sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.

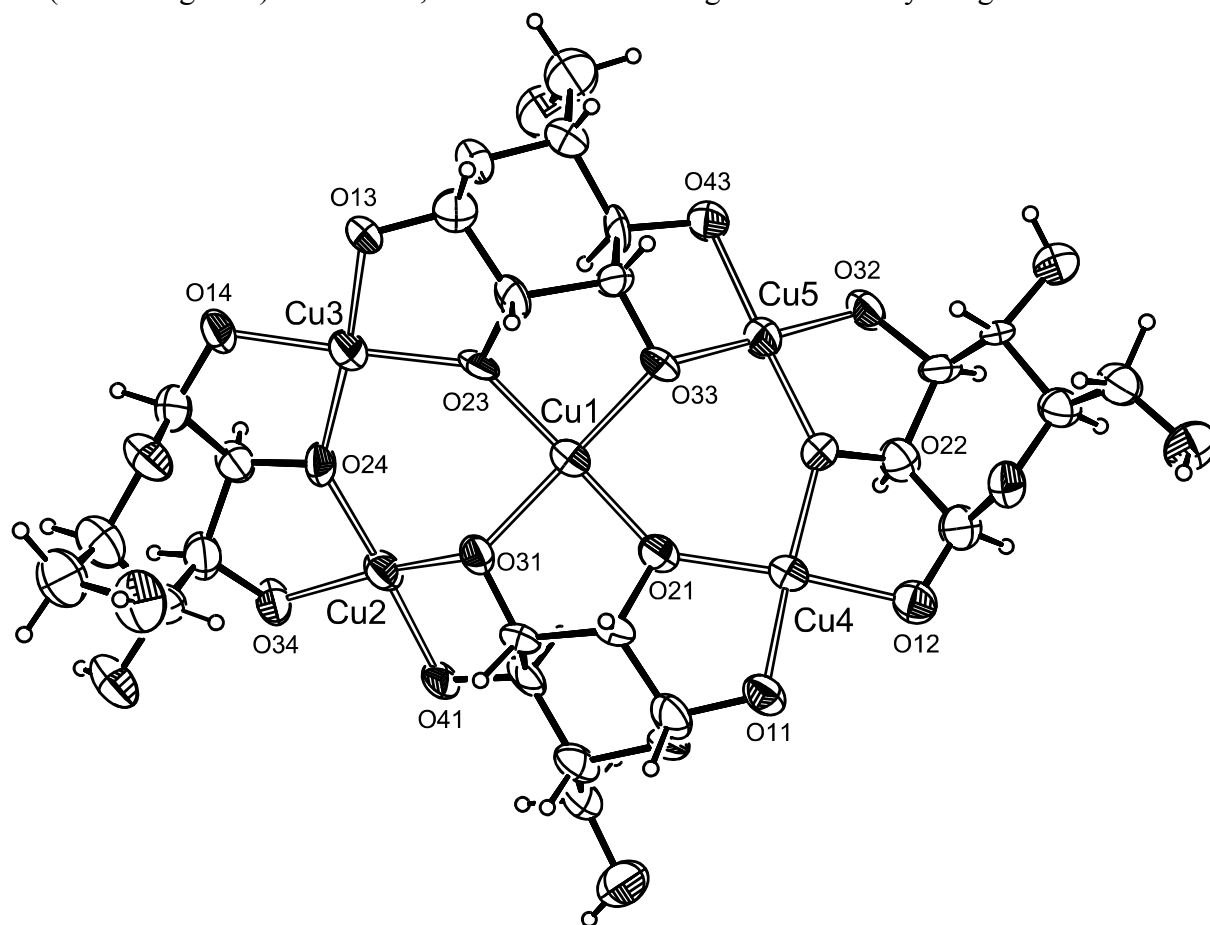


Abbildung 2.53: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[\text{Cu}_5(\beta\text{-D-Manp1,2,3H}_3)_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2]^{4-}$ in **21**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle, Kalium-Ionen, Natrium-Ionen und eine nicht am Cluster gebundene Mannopyranose sind nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O23 1,927(8); Cu1-O21 1,928(8); Cu1-O33 1,953(8); Cu1-O31 1,985(8); Cu2-O41 1,922(8); Cu2-O24 1,925(8); Cu2-O31 1,927(8); Cu2-O34 1,952(8); Cu3-O24 1,927(8); Cu3-O23 1,941(8); Cu3-O13 1,941(9); Cu3-O14 1,930(8); Cu4-O22 1,919(8); Cu4-O11 1,921(8); Cu4-O12 1,922(9); Cu4-O21 1,930(8); Cu5-O32 1,909(9); Cu5-O22 1,924(8); Cu5-O43 1,946(9); Cu5-O33 1,949(8); Cu1-Cu3 3,638(2); Cu1-Cu2 3,529(2); Cu1-Cu4 3,639(2); Cu1-Cu5 3,447(2); Cu2-Cu3 3,591(2); Cu4-Cu5 3,606(2); Cu1-O21-Cu4 141,1(4); Cu1-O31-Cu2 128,8(4); Cu4-O22-Cu5 139,6(4); Cu1-O23-Cu3 140,2(4); Cu5-O33-Cu1 124,1(4); Cu2-O24-Cu3 137,5(4).

21 kristallisiert in der Raumgruppe $P4_32_12$. Das in Abbildung 2.53 dargestellte Molekül aus der Verbindung **21** stellt einen Strukturausschnitt aus dem in Abbildung 2.51 aufgezeigten Molekül dar. Es handelt sich hierbei um einen Cu_5 -Cluster, der mit vier β -D-Mannopyranose-Molekülen aufgebaut wird. Dabei sind zwei Mannopyranose-Moleküle als Triolato-Liganden über die Atome O1–O3 an Kupfer gebunden (O4 bleibt unkoordiniert) und zwei Mannopyranose-Moleküle sind als Tetraolato-Liganden über die O-Atome O1–O4 gebunden. Im Gegensatz zu Verbindung **20** binden in Verbindung **21** keine zwei weiteren Cu-Atome über die noch nicht koordinierten O-Atome O4 und die benachbarten koordinierten O-Atome O3 (in Abbildung 2.53 links unten und rechts oben), so dass ein vierfach negativ geladener Cluster entsteht. Als Gegenionen sind noch drei Natrium-Ionen und ein Kalium-Ion in die Kristallstruktur eingebaut. In der Kristallstruktur ist auch noch ein ungebundenes Mannopyranosemolekül vorhanden. Das O-Atom O1 dieser Mannopyranose weist dabei eine Fehlordnung auf, wobei die eine Lage der α -D-Mannopyranose und die andere Lage der β -D-Mannopyranose zuzuordnen ist. Das Verhältnis β -Pyranose: α -Pyranose beträgt dabei ca. 1:2.

Charakteristisch sind auch für diese Struktur die beiden eckenverknüpften Cu_3O_3 -Sechsecke. Die Cu-Cu-Abstände sind größer als sie in **20** für die Cu-Atome mit CuO_4 -Umgebung sind. Sie liegen zwischen 3,447(2) Å und 3,638(2) Å, während diese Abstände bei **20** unter 3,3 Å liegen. Daher ist auch der kleinste Cu-O-Cu Winkel mit $124,1(4)^\circ$ deutlich größer als die entsprechenden Winkel in **20**. Da alle Cu-Atome in **21** eine CuO_4 -Umgebung besitzen, sind sie alle vierfach koordiniert und kein fünftes Ligand-Atom ist näher als 2,6 Å an Cu gebunden.

Die Stabilität solcher Cluster zeigt sich auch bei Verbindungen, die Ribose mit Kupfer(II) eingeht.

2.3.5 Umsetzung von D-Ribose mit Kupfer(II) unter Verwendung von Amin-Hilfsliganden

D-Ribose ist in alkalischen Lösungen bei Anwesenheit von Kupfer(II) zu instabil, um Kristalle aus diesen Lösungen zu erhalten. Bei Zugabe von Amin-Hilfsliganden erhöht sich die Stabilität deutlich. Leider führt die Zugabe von Ethylendiamin zu unkontrollierbaren Reaktionen mit dem Fällungsmittel Aceton bzw. mit Abbauprodukten der Ribose, so dass hier ein anderer Ligand eingesetzt wird. Bei *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin verhindert der Hydroxyethyl-Ligand einerseits eine Reaktion an dem daran gebundenen N-Atom und dient andererseits mit seiner Hydroxy-Gruppe als möglicher Alkoxy-Ligand für Kupfer(II). Aus wässrigen Lösungen von D-Ribose, äquimolaren Mengen an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und der doppelten Menge an *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin erhält man durch Diffusion von Aceton blaue Kristalle der Verbindung $[\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ (**22**).

Die Kristallstrukturanalyse ergibt das in Abbildung 2.54 aufgezeigte Molekül. Wieder erkennt man einen Cu_7 -Cluster mit zwei eckenverknüpften Cu_3O_3 -Sechsecken.

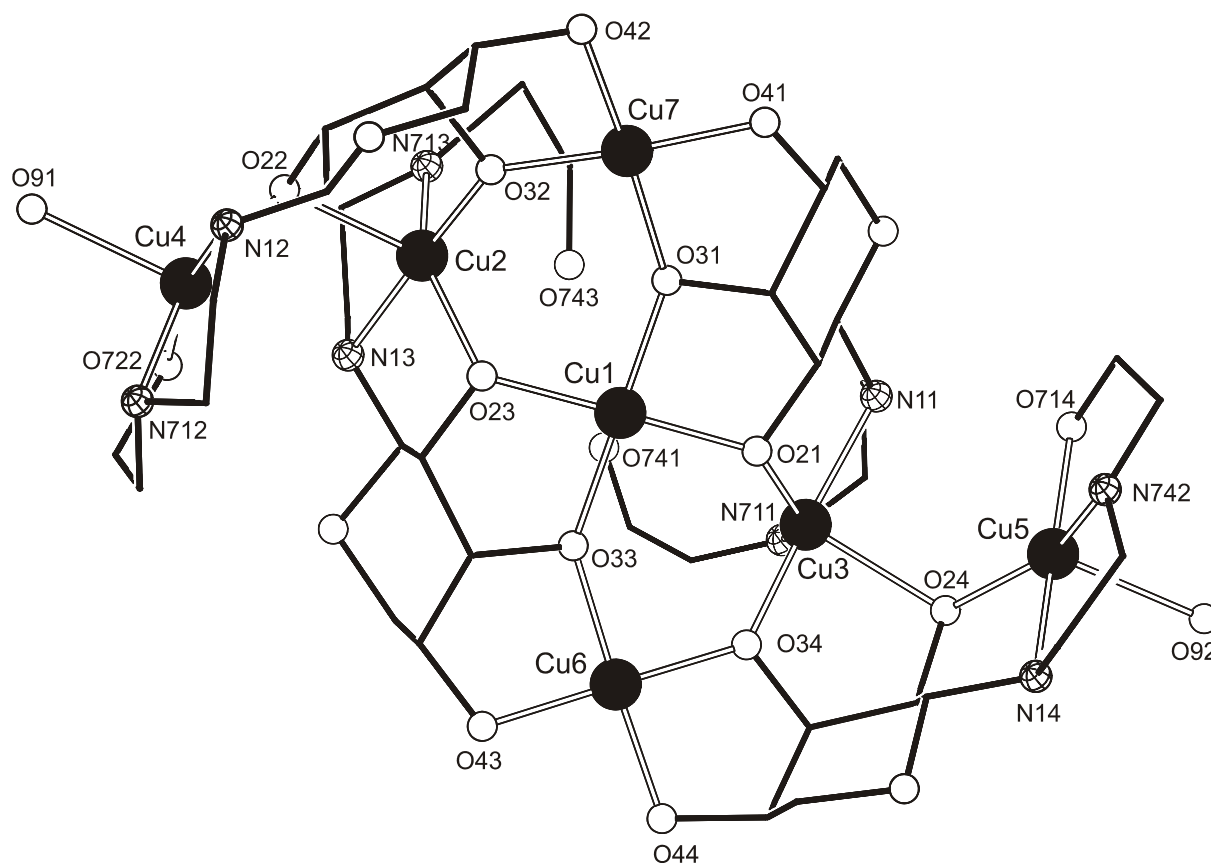


Abbildung 2.54: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in **22**. Große Kugeln, schwarz: Cu; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome und Wassermoleküle sind bis auf zwei an Kupfer bindende Wassermoleküle weggelassen. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O33 1,919(10); Cu1-O21 1,922(10); Cu1-O31 1,940(13); Cu1-O23 1,946(11); Cu2-O32 1,922(12); Cu2-O23 2,011(12); Cu2-N13 2,017(13); Cu2-N713 2,096(18); Cu2-O22 2,252(11); Cu3-O21 2,009(11); Cu3-O34 1,921(11); Cu3-N11 2,034(18); Cu3-N711 2,035(17); Cu3-O24 2,204(11); Cu4-O722 1,914(15); Cu4-O22 1,997(12); Cu4-N712 2,011(19); Cu4-N12 2,017(16); Cu4-O91 2,292(14); Cu5-O714 1,905(14); Cu5-O24 1,986(12); Cu5-N742 2,00(2); Cu5-N14 2,048(17); Cu5-O92 2,329(15); Cu6-O44 1,902(11); Cu6-O34 1,907(10); Cu6-O43 1,913(10); Cu6-O33 1,974(11); Cu7-O32 1,900(12); Cu7-O41 1,909(12); Cu7-O31 1,941(12); Cu7-O42 1,975(12); Cu1-Cu2 3,433(3); Cu1-Cu3 3,472(3); Cu1-Cu6 3,703(3); Cu1-Cu7 3,696(3); Cu2-Cu4 3,641(3); Cu2-Cu7 3,523(3); Cu3-Cu5 3,592(4); Cu3-Cu6 3,542(3); Cu1-O21-Cu3 124,0(6); Cu1-O31-Cu7 107,2(10); Cu4-O22-Cu2 117,8(5); Cu7-O32-Cu2 134,4(7); Cu1-O23-Cu2 120,3(6); Cu1-O33-Cu6 144,1(6); Cu5-O24-Cu3 117,9(6); Cu6-O34-Cu3 135,4(6).

22 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die sich ausbildende Grundstruktur der Verbindung **22** ist sehr gut vergleichbar mit den Strukturen **20** und **21**. Auch die Ribose koordiniert viermal in diesem Cluster. Jedoch sind bei der Ribose alle anomeren C1-Atome *N*-glycosidisch an das primäre N-Atom der *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-Moleküle gebunden. Die drei anderen O-Atome O2–O4 koordinieren jeweils in Form eines $\text{Cu}_2\text{-}\mu$ -Triolato-Liganden. Auffällig ist, dass die *cis-cis*-Anordnung der O-Atome O2–O4 nun an Stelle der *cis-cis*-Anordnung der O-Atome O1–O3 der Mannose aus den Strukturen **20** und **21** getreten ist. Somit kann sich ein ähnliches Gebilde wie in diesen Strukturen ausbilden. Zwei

der *N*-glycosidisch gebundenen *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-Einheiten sind an der Hydroxy-Gruppe deprotoniert und koordinieren so sowohl über die beiden N-Atome als auch über das deprotonierte O-Atom. Die zwei anderen *N*-glycosidisch gebundenen *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamino-Einheiten koordinieren lediglich über die beiden N-Atome, die Hydroxy-Gruppe koordiniert nicht und so kann sich dieser Hydroxyethyl-Rest frei im Raum bewegen, was in der Kristallstruktur zu einer Fehlordnung führt.

Die Koordination der Kupfer-Atome Cu1, Cu6 und Cu7, welche eine CuO₄-Umgebung besitzen, ist beinahe quadratisch-planar und kein fünfter Ligand bindet näher als 3,0 Å. Die Koordination der vier Kupfer-Atome Cu2–Cu5 ist jedoch deutlich verschieden. Es handelt sich um eine verzerrte quadratisch-pyramidale N₂CuO₃-Anordnung der Liganden. Dabei bindet der fünfte Ligand etwas näher an Kupfer als bei den bisher beschriebenen Verbindungen. Der Abstand liegt zwischen 2,204(11) Å und 2,329(15) Å.

Erstaunlich ist der sehr große Cu1-O33-Cu6-Winkel von 144,1(6)°, welcher wohl durch die Gesamtstruktur des Komplexes bedingt ist.

Im Folgenden soll die Frage untersucht werden, ob es möglich ist, analog zum Palladium auch zweikernige Kupferkomplexe herzustellen, welche die beiden Cu-Atome in einem festen Abstand halten. Dazu wird zunächst als Ligand *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol eingesetzt und seine strukturbeeinflussenden Merkmale für Kupfer(II)-Polyolato-Komplexe untersucht.

2.3.6 Umsetzung von Polyolen mit Kupfer(II) unter Verwendung von *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol

Die Synthese von *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol wurde in 2.2.4c erläutert. Dort wurde beschrieben, dass der Ligand zwei Palladium-Atome auf ca. 11,5 Å Entfernung bindet und somit Polyole als Bisdiolat-Liganden fungieren. Es stellt sich nun die Frage, welchen Einfluß dieser Ligand auf die Koordination von Kupfer(II) hat.

Dazu werden äquimolare Mengen Xylit und Cu(OH)₂ in Wasser suspendiert, die halbmolare Menge an *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol zugegeben und in die filtrierte dunkelblaue Lösung Aceton als Fällungsmittel bei Raumtemperatur eindiffundiert. Nach zwei Wochen entstehen so dunkelblaue Kristalle deren Strukturlösung das in Abbildung 2.55 aufgezeigte Molekül der Verbindung [(C₁₆H₃₀N₄)₄Cu₁₈(XyltH₋₅)₆(Xylt1,2,3H₋₃)₂] · 2 C₃H₆O · 50 H₂O (**23**) ergibt.

23 kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Es entsteht ein achtzehnkerniger Cu-Cluster, wobei zwei der in Abbildung 2.56 dargestellten Cu₉-Fragmente über insgesamt vier der *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol-Liganden zusammengehalten werden. Dadurch entsteht ein Torus, in dessen Mitte sich ein Hohlraum befindet, der durch die äußeren Liganden sehr gut abgeschirmt ist. Der Hohlraum ist sehr unregelmäßig, aber seine Größe kann man mit etwa 11,5 Å × 11,5 Å × 9,5 Å annähern. In diesem Hohlraum sind zwei Aceton-Moleküle (aus dem Fällungsmittel) eingebaut, die etwas versetzt übereinander auf Lücke parallel zueinander stehen. Der Abstand dieser beiden Aceton-Moleküle beträgt ca. 3,2 Å.

Dieser Torus erinnert an eine ähnliche bereits beschriebene Struktur von Kupfer(II) mit dem Zuckeralkohol D-Sorbit, bei der sich ein Cu_{16} -Cluster alleine aus Kupfer(II) und Sorbit bildet.^[34]

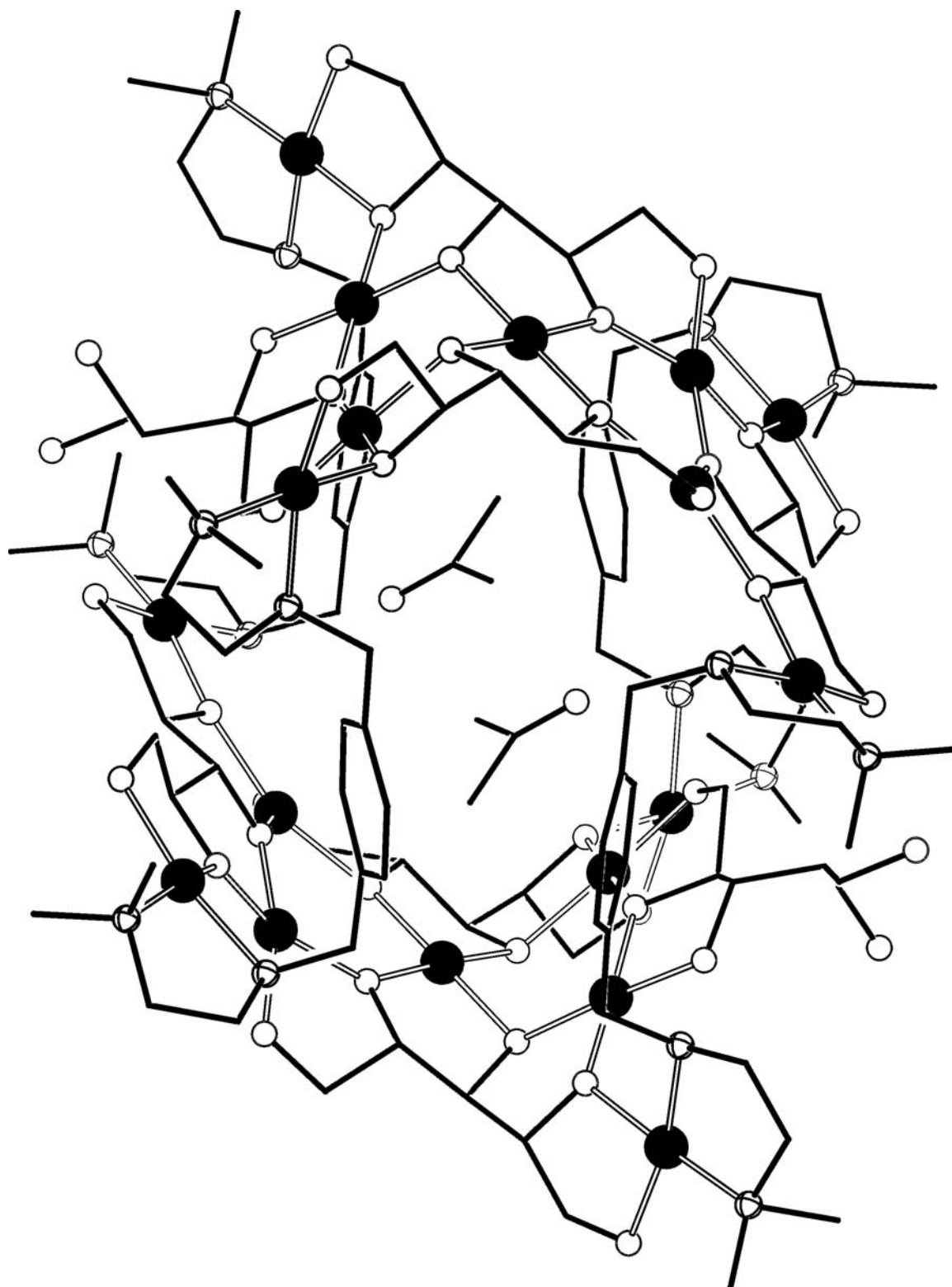


Abbildung 2.55: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4)_4\text{Cu}_{18}(\text{XyltH}_{-5})_6(\text{Xylt}_{1,2,3}\text{H}_{-3})_2] \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ in **23**. Große Kugeln, schwarz: Cu; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome und Wassermoleküle sind weggelassen.

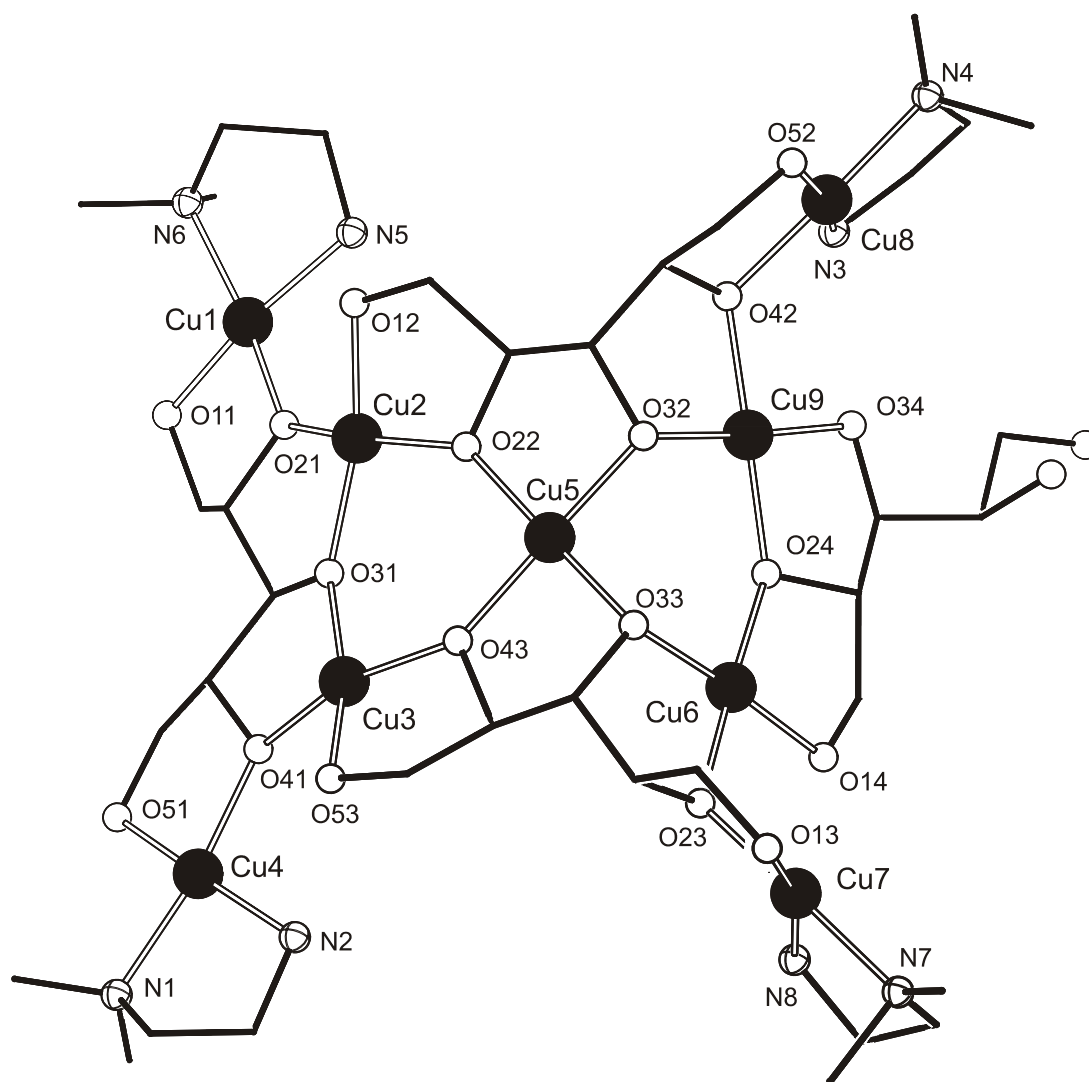


Abbildung 2.56: SCHAKAL-Darstellung des Moleküls $[(C_4H_{11}N_2)_4Cu_9(XyltH_{-5})_3(Xylt1,2,3H_{-3})]$ in **23**. Große Kugeln, schwarz: Cu; kleine Kugeln, Gittermuster: N, weiß: O. Die Kohlenstoffatome sind als Verbindungseckpunkte dargestellt, Wasserstoffatome, Wassermoleküle und Acetonmoleküle sind weggelassen. Vom Liganden *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol wurde nur der *N,N*-Dimethylaminoethylamin-Teil dargestellt, der Xylol-Teil wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O11 1,903(12); Cu1-O21 1,922(11); Cu1-N5 2,009(14); Cu1-N6 2,034(16); Cu2-O12 1,908(11); Cu2-O31 1,914(10); Cu2-O22 1,920(11); Cu2-O21 1,937(11); Cu3-O53 1,899(10); Cu3-O31 1,901(10); Cu3-O43 1,925(11); Cu3-O41 1,940(10); Cu4-O51 1,895(12); Cu4-O41 1,920(10); Cu4-N2 2,001(14); Cu4-N1 2,032(14); Cu5-O22 1,903(11); Cu5-O43 1,911(10); Cu5-O32 1,914(10); Cu5-O33 1,925(11); Cu6-O14 1,898(11); Cu6-O33 1,924(11); Cu6-O24 1,932(11); Cu6-O23 1,942(12); Cu7-O13 1,898(14); Cu7-O23 1,931(12); Cu7-N7 2,030(17); Cu7-N8 2,035(16); Cu8-O42 1,923(10); Cu8-O52 1,936(11); Cu8-N3 2,011(13); Cu8-N4 2,039(14); Cu8-O93 2,494(5); Cu9-O34 1,895(11); Cu9-O32 1,924(10); Cu9-O24 1,937(12); Cu9-O42 1,940(11); Cu1-Cu2 3,592(3); Cu2-Cu3 3,522(3); Cu2-Cu5 3,617(3); Cu3-Cu4 3,607(3); Cu3-Cu5 3,611(3); Cu5-Cu6 3,255(3); Cu5-Cu9 3,283(3); Cu6-Cu7 3,421(4); Cu6-Cu9 3,638(3); Cu8-Cu9 3,440(3); Cu1-O21-Cu2 137,2(6); Cu2-O31-Cu3 134,8(6); Cu3-O41-Cu4 138,2(6); Cu2-O22-Cu5 142,2(5); Cu5-O32-Cu9 117,6(5); Cu8-O42-Cu9 125,8(6); Cu6-O23-Cu7 124,1(6); Cu5-O33-Cu6 115,5(5); Cu3-O43-Cu5 140,5(6); Cu6-O24-Cu9 140,2(5).

Der Cu-Cluster beinhaltet wieder eckenverknüpfte Cu_3O_3 -Sechsecke. Vier Xylit-Moleküle halten ein Cu_9 -Fragment zusammen, wobei drei Xylit-Moleküle fünffach deprotoniert sind und ein Xylit-Molekül dreifach deprotoniert ist. Ethylendiamin-Fragmente aus den Amin-Komponenten schließen diese Cu_9 -Baueinheiten ab. Zwei dieser Cu_9 -Fragmente sind dann über die vier Xylol-Brücken miteinander verbunden. Deswegen könnte man für Xylit in Cu-en eine sehr ähnliche Struktur wie dieses Cu_9 -Fragment erwarten, jedoch blieben Kristallisationsansätze in Cu-en bisher ohne Erfolg.

Bis auf das Atom Cu8, welches eine [4+1]-Koordination besitzt, haben alle Kupfer-Atome eine beinahe ideale quadratisch-planare Umgebung, wobei vier Liganden in ca. 2,0 Å Entfernung binden und kein weiterer Ligand innerhalb von 3,0 Å Entfernung zu finden ist. Dabei sind die Cu-O-Abstände ähnlich wie bei den bisher bekannten Verbindungen ca. 1,9 Å und die Cu-N-Abstände liegen allesamt etwas über 2,0 Å.

Die Cu-Cu-Abstände liegen alle im Bereich zwischen 3,440(3) Å und 3,638(3) Å, lediglich für das zentrale Cu-Atom Cu5 (Abbildung 2.56) beobachtet man zu den Cu-Atomen Cu6 und Cu9 Abstände, die unter 3,3 Å liegen. Dadurch sind auch die Cu-O-Cu-Winkel zwischen Cu5 und den Atomen Cu6 bzw. Cu9 die einzigen Cu-O-Cu-Winkel, die kleiner als 120° sind.

Auch beim Kupfer ermöglicht der Ligand *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol keine Anbindung zweier Cu-Moleküle von einem Ligand-Molekül an dasselbe Xylit-Molekül. Der Abstand zweier Cu-Atome eines Liganden ist mit ca. 8,1 Å bzw. 8,4 Å aber etwas kürzer als bei der Struktur **15** mit den beiden Palladium-Atomen in ca. 11,5 Å Entfernung.

Im Folgenden wird die Reaktion von *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol mit Kupfer(II) und reduzierenden Zuckern untersucht.

Werden äquimolare Mengen D-Ribose und *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol mit der doppelten Menge $\text{Cu}(\text{OH})_2$ umgesetzt, so entstehen dunkelblaue Lösungen, die über mehrere Wochen stabil sind. Schnelle Eindiffusion von Aceton-Dämpfen führt lediglich zu dunkelblauen Ölen. Diffundiert in diese Lösungen jedoch über drei Monate bei 4 °C Aceton ein, so beobachtet man eine dunkelgrüne Färbung der Lösung. In dieser Lösung entstehen dann dunkelblaue Kristallnadeln der Verbindung $[(\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2)_2\text{Cu}_5(\alpha\text{-D-Ribp1,2,3H}_3)_2] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ (**24**) (Abbildung 2.57).

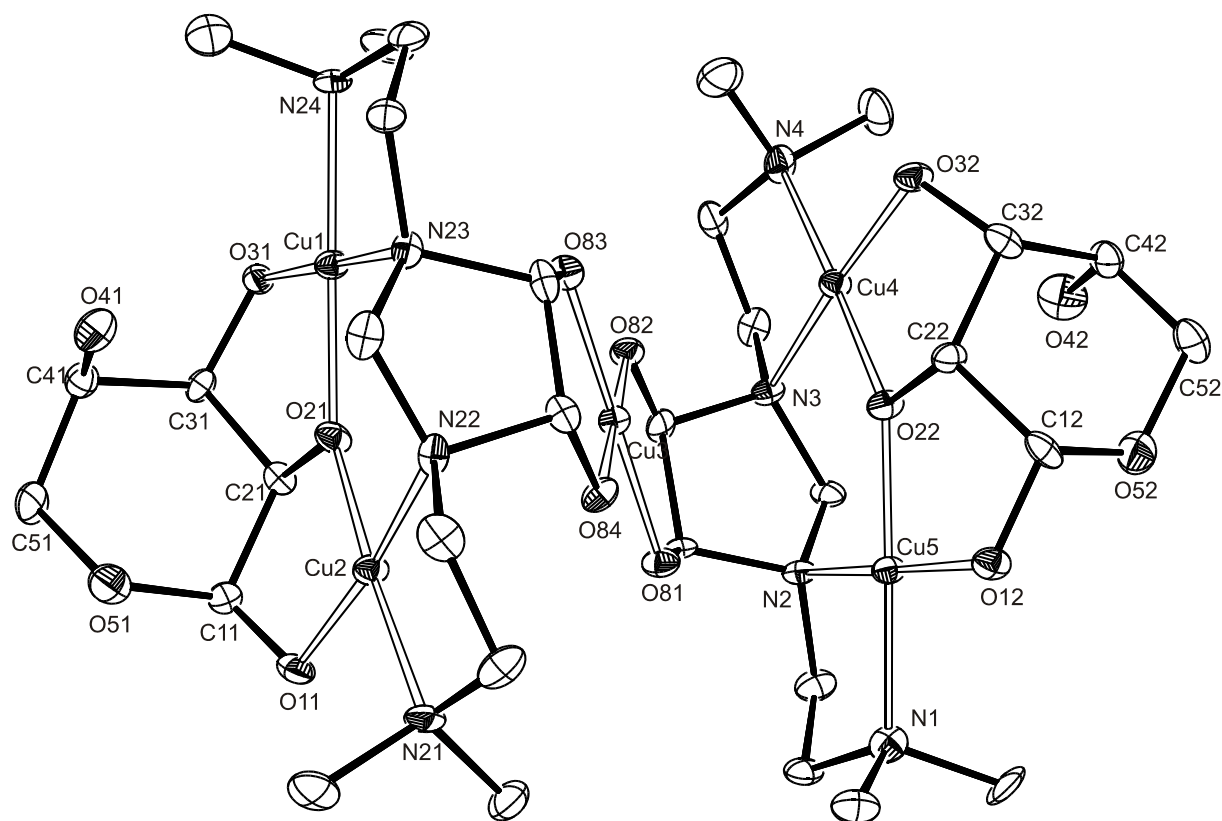


Abbildung 2.57: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(C_{11}H_{24}N_4O_2)_2Cu_5(\alpha\text{-D-Ribp1,2,3H-3})_2]$ in **24**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O31 1,922(5); Cu1-O21 1,934(5); Cu1-N24 2,048(6); Cu1-N23 2,051(6); Cu2-O21 1,909(5); Cu2-O11 1,937(5); Cu2-N22 2,031(6); Cu2-N21 2,039(6); Cu3-O84 1,911(5); Cu3-O83 1,935(5); Cu3-O81 1,938(5); Cu3-O82 1,938(5); Cu4-O22 1,923(5); Cu4-O32 1,933(5); Cu4-N4 2,023(6); Cu4-N3 2,056(6); Cu5-O22 1,909(5); Cu5-O12 1,937(5); Cu5-N1 2,011(7); Cu5-N2 2,033(6); Cu1-Cu2 3,5946(9); Cu1-Cu3 3,682(2); Cu2-Cu3 3,629(2); Cu3-Cu4 3,605(2); Cu3-Cu5 3,682(2); Cu4-Cu5 3,589(1); Cu1-O21-Cu2 138,6(3); Cu4-O22-Cu5 138,9(3). Torsionswinkel (°): O11-C11-C21-O21: $-41,2(9)$; O12-C12-C22-O22: $-44,9(9)$; O21-C21-C31-O31: $46,4(8)$; O22-C22-C32-O32: $48,8(8)$; Faltungsparameter^[39]: Cu1-O2-C2-C3-O3: $Q = 0,386(4)$ Å; $\phi = 85,1(4)$; Cu2-O1-C1-C2-O2: $Q = 0,383(4)$ Å; $\phi = 268,2(4)$; O5-C1-C2-C3-C4-C5: $Q = 0,546(4)$ Å; $\theta = 11,7(4)^\circ$; $\phi = 327(2)^\circ$.

Der aromatische *p*-Xylol-Ligand ist in **24** nicht mehr zu erkennen. Es ist jedoch der in Abbildung 2.58 aufgeführte Imidazolidin-Ligand entstanden. Analoge Kristallstrukturen erhält man auch, wenn man als Ligand *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol (Dauer: drei Monate) oder *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin (Dauer: ein Monat) einsetzt. Wichtig für die Bildung des in Abbildung 2.58 dargestellten Liganden *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethylamin)-imidazolidin ist eine *N*-Alkyl-*N',N'*-dimethylethylendiamin-Einheit, $Cu(OH)_2$ und D-Ribose. Es entstehen im Kristallisationsansatz dann jeweils dunkelblaue Kristallnadeln in großen Ausbeuten. Die dunkelblaue Lösung verfärbt sich im Falle der Xylol-Liganden nach dunkelgrün, im Falle von *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin hellblau. HPLC-Untersuchungen dieser Lösungen ergeben neben Ribose auch deren Abbauprodukte Ameisensäure und Oxalsäure.

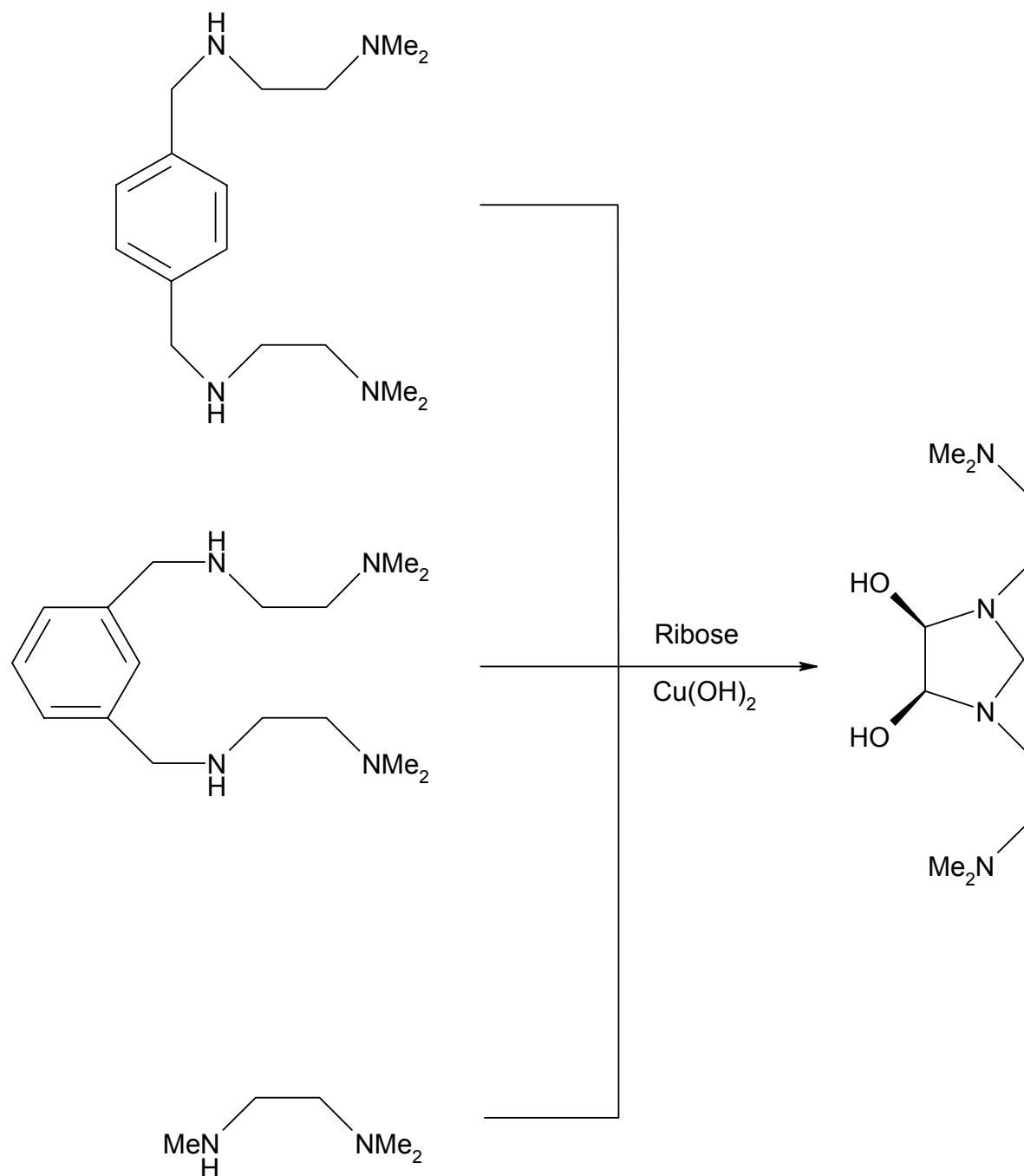


Abbildung 2.58: Bildung von *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin aus verschiedenen Liganden mit einem *N*-Alkyl-*N*',*N*'-dimethylethylenediamin-Fragment in Gegenwart von D-Ribose und $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Die Dauer der Bildung liegt zwischen einem und drei Monaten im verschlossenen Schlenkkolben bei 4 °C.

24 zeigt wieder, dass eine Cu_2 - μ -triolato(3-)-Koordination beim Kupfer sehr stabil ist und dass sich diese bevorzugt bei Pyranose-Formen mit *cis-cis*-Anordnung der drei koordinierenden O-Atome ausbildet, wobei das verbrückende O-Atom axial steht und die beiden äußeren O-Atome äquatorial stehen. Diese Konfiguration wird in **24** bei der α -Ribopyranose bei einer Koordination über die Atome O1–O3 in der 1C_4 -Konformation ausgebildet. Zwei dieser Cu_2 - μ -triolato(3-)-Fragmente werden über zwei der gebildeten Liganden *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-

bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin verbrückt, wobei die vier Hydroxy-O-Atome deprotoniert an ein weiteres Cu-Atom koordinieren.

Dieses Cu-Atom Cu3 hat eine beinahe quadratisch-planare CuO₄-Umgebung. Alle anderen Cu-Atome werden besser wieder mit einer [4+1]-Koordination beschrieben. Sie haben in ihrer näheren Umgebung eine N₂CuO₂-Umgebung und in ca. 2,6 Å Entfernung ein weiteres O-Atom der an das mittlere Cu-Atom Cu3 koordinierenden deprotonierten O-Atome des Dihydroxy-imidazolidin-Liganden. Somit koordiniert jedes deprotonierte O-Atom des Dihydroxy-imidazolidin-Liganden in ca. 1,9 Å Entfernung an das mittlere Cu-Atom Cu3 und an ein weiteres Cu-Atom in ca. 2,6 Å Entfernung.

Die Cu-Cu-Abstände für zwei an eine Ribose koordinierende Cu-Atome liegen mit ca. 3,6 Å erwartungsgemäß etwa im Bereich der ähnlich koordinierenden D-Lyxose in **18** und **19**. Die Cu-Cu-Abstände von den an die Ribose koordinierenden Cu-Atomen zu dem mittleren Cu-Atom liegen auch nur wenig über 3,6 Å.

Wird D-Glucose mit Cu(OH)₂ und den beschriebenen Liganden mit *N*-Alkyl-*N*',*N*'-dimethylethyldiamin-Fragment umgesetzt, so verfärben sich die Lösungen ebenso, jedoch erhält man lediglich blaue Öle und keine Kristalle. Vielversprechend sind wegen der günstigeren Anordnung der O-Atome die Lyxose und die Mannose.

2.3.7 Synthese weiterer Tetraamin-Liganden und deren Koordination an Kupfer(II) und Palladium(II).

a) Synthese von 3,6-Bis(2'-pyridyl)pyridazin (dppn) und Umsetzung mit Kupfer(II) und Palladium(II)

Die Synthese des Liganden dppn ist literaturbekannt^[66,67] und wurde auch hier leicht modifiziert angewendet (Abbildung 2.59). Dabei wird im ersten Schritt 2-Cyanopyridin mit Hydrazin in Gegenwart von HCl (Erhöhung der Elektrophilie des Cyano-Kohlenstoffatoms) und Raney-Nickel zum 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin umgesetzt. Diese Verbindung ändert ihre Farbe bei Umkristallisation aus 2-Propanol von dunkelgrün nach goldgelb und ist an der Luft oxidationsstabil.

Im zweiten Schritt folgt die Oxidation mit Salpetersäure zum 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin, welches, aus Pyridin umkristallisiert, rote Kristalle ergibt.

Tetrazine lassen sich in einer [4+2]-Cycloaddition mit ungesättigten Verbindungen umsetzen. Während jedoch die klassische Diels-Alder-Reaktion ein möglichst elektronenarmes Dienophil verlangt, liegt bei den Tetrazinen ein inverser Elektronenbedarf vor. Sehr elektronenarme Systeme wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid reagieren nicht, alkylsubstituierte Dienophile dagegen gut.^[68] Über die Reaktionszeit und die Temperatur kann die Ausbeute beeinflusst werden. Im Allgemeinen nehmen die Ausbeuten bei elektronärmeren Systemen ab. Ab ca. 225 °C zersetzen sich Tetrazine unter Stickstofffreisetzung zu den Nitrilen.^[69] Im dritten Schritt in die siedende rotviolette Lösung von 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin in Dimethylformamid langsam Acetylen als Dienophil eingeleitet und nach

etwa zwei Stunden hat sich die Lösung vollständig entfärbt. Man isoliert einen weißen Feststoff von 3,6-Di(2'-pyridyl)-pyridazin. Die Umsetzung mit weiteren Dienophilen brachte keine Verbesserung zu den in der Folge beschriebenen Ergebnissen.

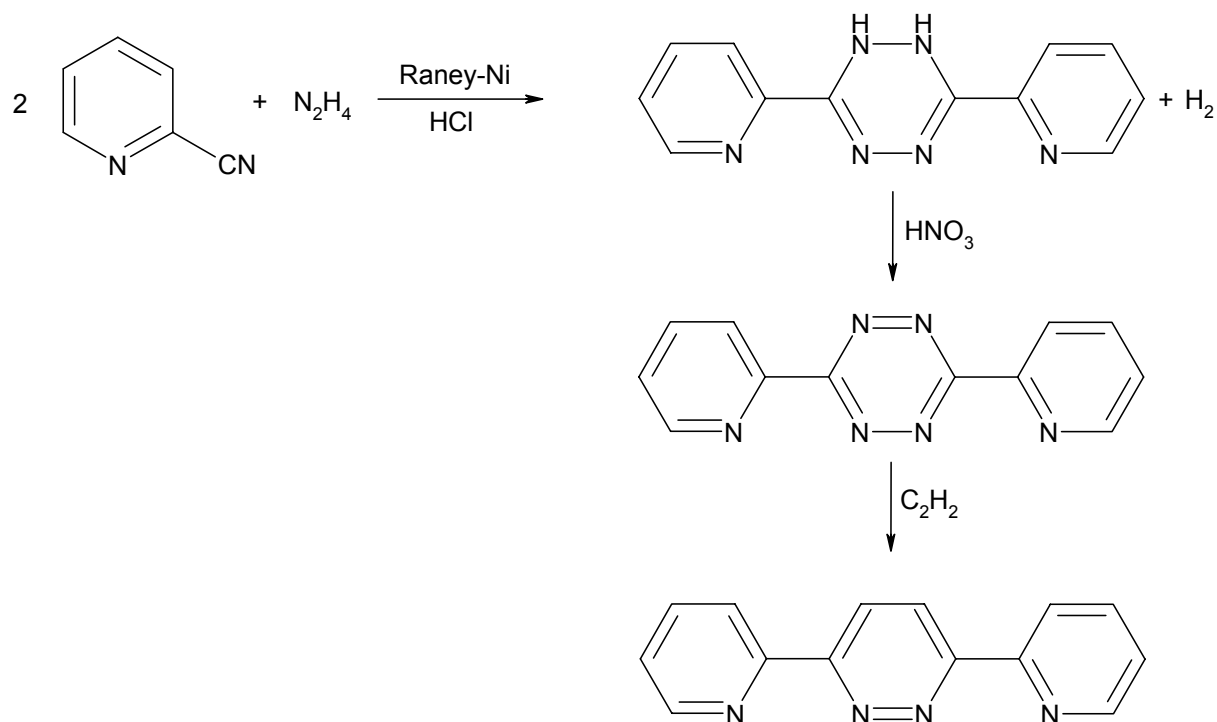


Abbildung 2.59: Synthese von 3,6-Di(2'-pyridyl)-pyridazin aus 2-Cyanopyridin und Hydrazin über 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin und 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin.

Der so erhaltene Ligand kann nun mit PdCl_2 in Benzonitril zu Tetrachloro[3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin]-dipalladium(II) umgesetzt werden. Mit Silbernitrat können die Chloro-Liganden durch Aqua-Liganden ausgetauscht werden. Diese Verbindung ist jedoch nur unter sauren Bedingungen stabil und zersetzt sich im alkalischen Milieu unter Bildung eines braunen öligen Feststoffes.

Auch die Umsetzung mit Kupfer(II) erweist sich als problematisch. Suspendiert man dppn, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Polyole in Wasser, so beobachtet man auch bei längerem Rühren keine Färbung der Lösung, es geht also kein Kupfer-Komplex in Lösung. Auch bei der Zugabe größerer Basenmengen bleibt das Pyridazin ungelöst. Deswegen muss zunächst die in Abbildung 2.60 dargestellte Reaktion durchgeführt werden.

Lässt man eine Lösung von 3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin in Aceton zu einer wässrigen Lösung von CuSO_4 tropfen, so fällt ein hellgrüner Niederschlag aus. Dieser Niederschlag ist in schwach alkalischem Medium unter Ausbildung einer dunkelgrünen Lösung löslich (pH 11). Bei höheren pH-Werten zersetzt sich die Verbindung zu dppn und $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

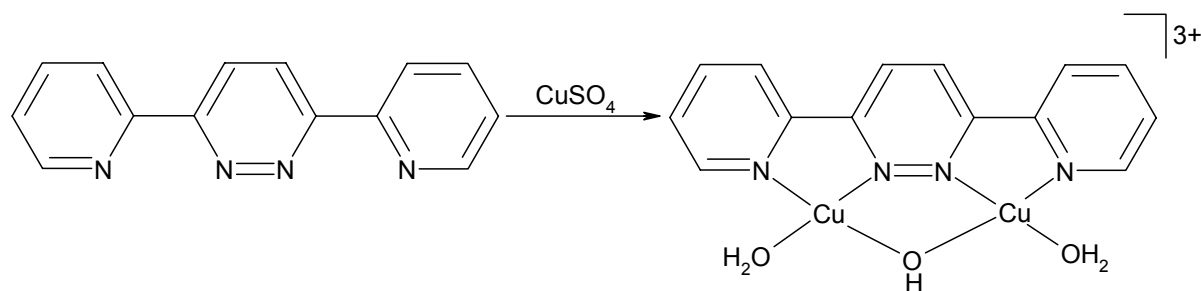


Abbildung 2.60: Synthese von Diaqua- μ -hydroxy-[3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin]-dikupfer(II) aus 3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin und CuSO_4 .

Gibt man zu den dunkelgrünen Lösungen Polyole (z. B. Glucose), so färben sie sich dunkelblau. Eindiffusion von Aceton in diese Lösungen ergibt blaue Kristalle. Diese Kristalle zerfließen sehr schnell an der Luft und zersetzen sich während der Messung der Röntgenstruktur.

Werden die schwach alkalischen Lösungen von Diaqua- μ -hydroxy-[3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin]-dikupfer(II) und reduzierenden Zuckern bei 4 °C offen stehen gelassen und wird so dem System das Wasser sehr langsam entzogen, so entstehen stabile, dunkelgrüne Kristalle der Verbindung $[(\text{dppn})_2\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2)]^{4+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 12,92 \text{ H}_2\text{O}$ (**25**). Abbildung 2.61 zeigt einen vierkernigen Cu-Komplex. Zwei $(\text{dppn})\text{Cu}_2$ -Einheiten werden dabei durch zwei Hydroxy-Gruppen und eine Peroxy-Gruppe so verbrückt, dass alle Atome annähernd in einer Ebene liegen. Zwei Sulfat-Ionen sind die Gegenionen für diesen kationischen Komplex. Der O-O-Abstand liegt mit 1,464(4) Å im typischen Bereich für eine Peroxy-Gruppe.^[70]

Die Cu-Cu-Abstände zweier an ein dppn-Molekül gebundenen Kupferatome sind mit ca. 3,4 Å daher auch deutlich länger als die Cu-Cu-Abstände bei dem Peroxy-Komplex, bei dem die Peroxy-Gruppe oberhalb der Cu_4 -Ebene steht.^[71] Dort liegt dieser Abstand bei ca. 3,0 Å. Auch der Abstand zweier μ -Hydroxy-verknüpfter Cu-Atome ist dort mit ca. 3,0 Å um ca. 0,2 Å kürzer als in **25**. Die Cu-O-Abstände liegen mit ca. 1,9 Å ebenso im erwarteten Bereich, wie die Cu-N-Abstände (ca. 2,0 Å). Ein Sulfat-Molekül liegt unterhalb der dppn-Molekülebene und bindet mit einem O-Atom an Cu1 in ca. 2,4 Å Entfernung, das andere Sulfat-Molekül liegt oberhalb der dppn-Molekülebene und bindet mit einem O-Atom an Cu3 in ca. 2,3 Å Entfernung. An die Kupferatome Cu2 und Cu4 bindet je ein Wassermolekül in etwas mehr als 2,4 Å Entfernung. Während bei der Synthese des in [71] beschriebenen Komplexes, $[\text{Cu}_4(\text{O}_2)(\text{OMe})_2(\text{ClO}_4)]^+$, als Oxidationsmittel für den Luftsauerstoff zum Peroxid 3,5-Di-*tert*-butylcatechol zugegeben wurde, dient hier der reduzierende Zucker (z. B. Glucose) als Oxidationsmittel.

Da der Abstand zweier an ein dppn-Molekül gebundenen Cu-Atome mit ca. 3,4 Å nur unwesentlich größer ist, als die in den Kapitel 2.2.4a und 2.2.4b beschriebenen Pd-Pd-Abstände, kann man auch hier eine Triolato-Koordination des Zuckers in der Pyranose-Form erwarten. Weitere Versuche dies zu bestätigen wurden wegen der Instabilität der entstandenen Kristalle nicht unternommen, jedoch könnte das wesentlich besser wasserlösliche 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (Abbildung 2.59) an Stelle des dppn ein geeigneterer Substituent für solche Synthesen sein.

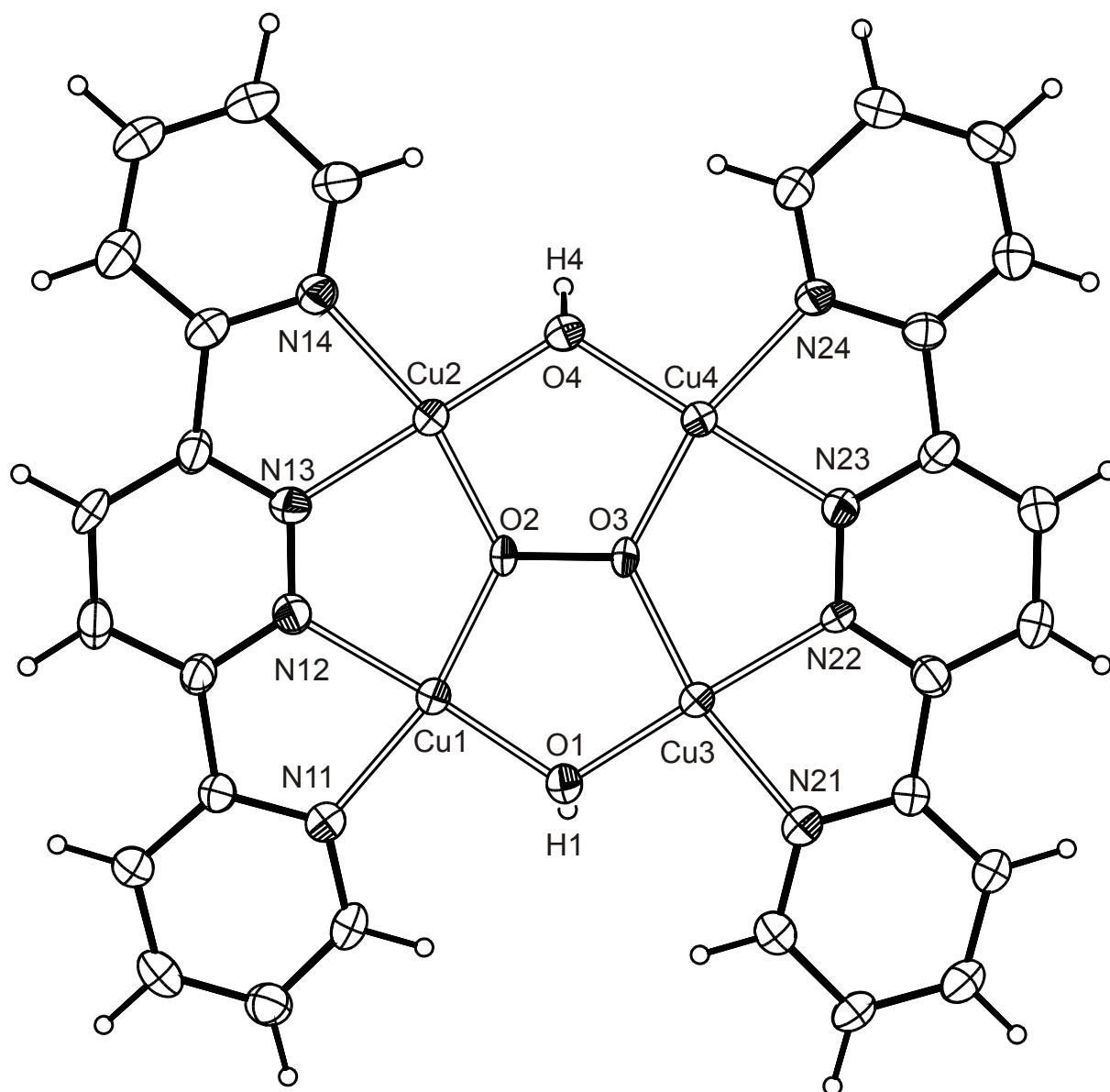


Abbildung 2.61: ORTEP-Darstellung des Moleküls $[(\text{dppn})_2\text{Cu}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{O}_2)]^{4+}$ in **25**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle und Sulfationen sind nicht abgebildet. Abstände (Å) und Winkel (°): Cu1-O2 1,906(3); Cu1-O1 1,909(3); Cu1-N12 1,981(4); Cu1-N11 2,006(4); Cu1-O811 2,409(4); Cu2-O4 1,890(3); Cu2-O2 1,912(3); Cu2-N13 1,987(4); Cu2-N14 2,010(4); Cu2-O92 2,444(4); Cu3-O1 1,892(3); Cu3-O3 1,921(3); Cu3-N22 1,969(3); Cu3-N21 2,003(4); Cu3-O821 2,300(3); Cu4-O4 1,909(3); Cu4-O3 1,912(3); Cu4-N23 2,001(4); Cu4-N24 2,001(4); Cu4-O91 2,428(4); O2-O3 1,464(4); Cu1-Cu2 3,4016(8); Cu1-Cu3 3,1988(8); Cu2-Cu4 3,2029(8); Cu3-Cu4 3,3627(8); Cu1-O2-Cu2 126,0(2); Cu3-O3-Cu4 122,6(2).

b) Synthese von 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin und Umsetzung mit Kupfer(II) und Palladium(II)

Da alle bisher synthetisierten Liganden entweder zu große oder zu kleine Abstände von zwei Metallatomen stabilisieren, sollen nun mit dem Liganden 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin Metall-Metall-Abstände zwischen den zu kleinen Abständen in 2.2.4a und den zu großen Abständen 2.2.4c stabilisiert werden. Die Synthese von 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin erfolgt in drei Stufen aus Triethylentetramin (Abbildung 2.62). Die Synthesefolge erlaubt auch den Einsatz des billigeren Triethylendiamin technischer Qualität, statt des reinen Triethylendiamin und wurde bereits auf ähnliche Weise durchgeführt.^[72] Im ersten Schritt werden die primären Aminogruppen des Triethylentetramin mit Phthalsäureanhydrid geschützt, so dass in der zweiten Stufe lediglich die freien, sekundären Amino-Gruppen die S_N2 -Reaktion am 1,2-Dibromethan zum Piperazinring durchführen können. Mit Hydrazin können die Schutzgruppen wieder abgespalten werden und man erhält das gewünschte Produkt 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin.

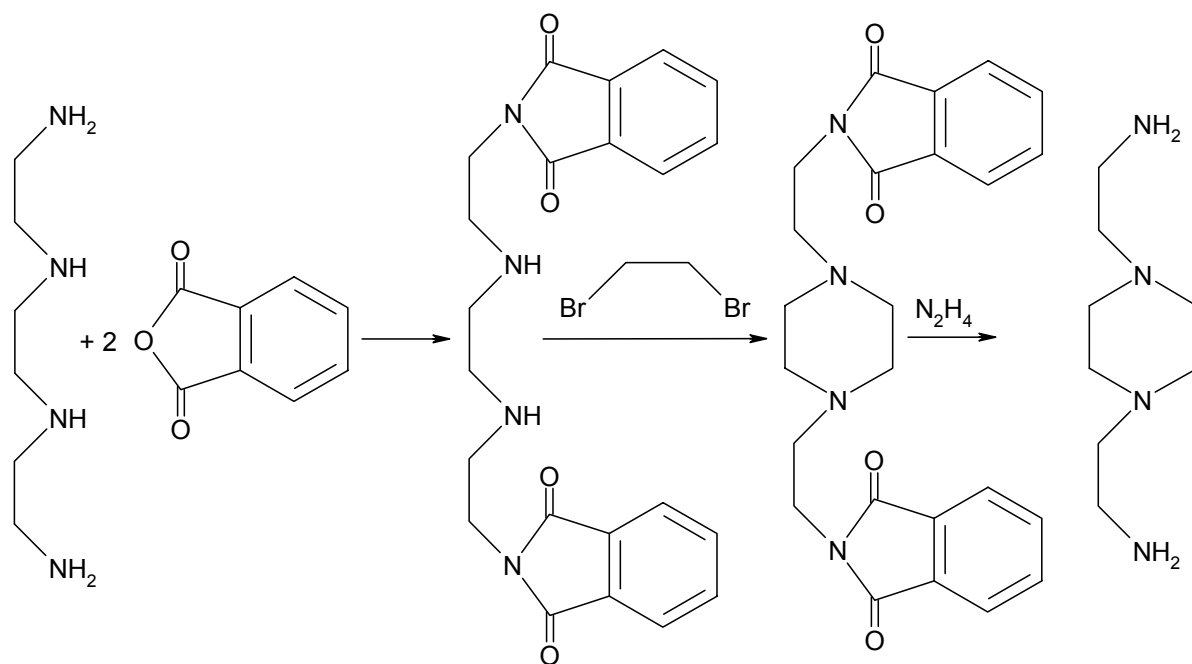


Abbildung 2.62: Dreistufige Synthese von 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin aus Triethylentetramin und 1,2-Dibromethan.

1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin ist sehr gut wasserlöslich und man erhält bei Zugabe von NaOH, Cu(OH)₂ und Polyolen dunkelblaue Lösungen. Es gelang jedoch nicht, Polyolato-Komplexe mit dem Liganden zu synthetisieren. Bei zu großer Basenzugabe entstehen homoleptische Komplexe und bei zu geringer Basenzugabe entsteht beim langsamen Einengen durch Stehenlassen an der Luft die Verbindung $[(C_8H_{20}N_4)_2Cu]^{2+}CO_3^{2-} \cdot 6 H_2O$ (**26**) (Abbildung 2.63).

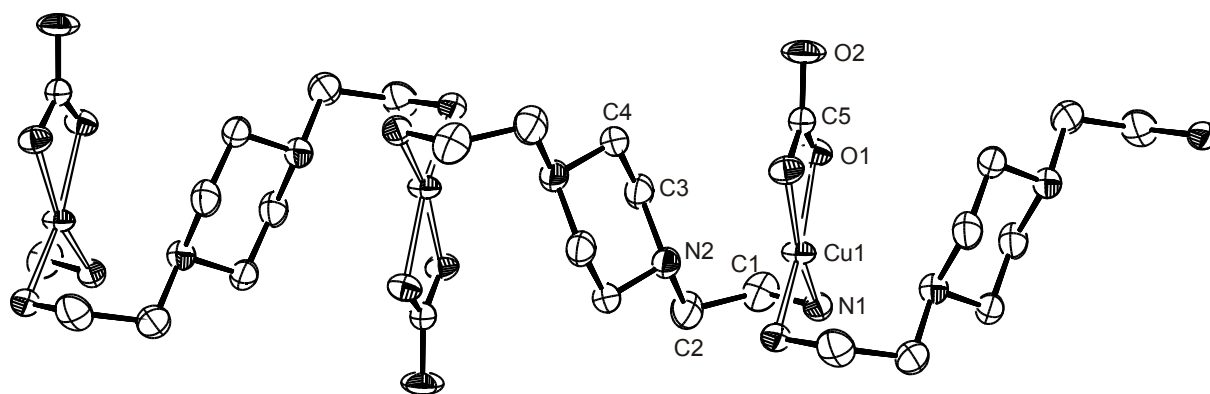


Abbildung 2.63: ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus verknüpften Molekülen von $[(C_6H_{20}N_4)_2Cu(CO_3)]$ in **26**. Dargestellt sind Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wassermoleküle wurden nicht abgebildet. Abstände (Å): Cu1-O1 1,983(1); Cu1-N1 1,998(2); Cu1-N2 2,612(2); O1-C5 1,304(2); O2-C5 1,244(3); Cu1-Cu1' 6,8776(1).

26 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. In der Mitte des Piperazin Ringes liegt ein Symmetriezentrum. Das Cu-Atom liegt in spezieller Lage auf einer zweizähligen Dreiechse, welche auch durch das C-Atom und das nicht-bindende O-Atom des Carbonats geht. **26** besteht aus Strängen von über Kupfer verknüpften 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin-Molekülen, die sich entlang [001] unendlich ausdehnen. Das Kupfer bindet also nicht intramolekular an ein 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin-Molekül, sondern koordiniert lediglich an das primäre N-Atom und verbrückt somit zwei verschiedene 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin-Moleküle. Dadurch ist der Abstand zweier benachbarter Cu-Atome auch mit ca. 6,9 Å größer als erwünscht. Am Kupfer bindet auch noch Carbonat mit zwei O-Atomen, so dass ein Cu-O-C-O-Vierring entsteht. Diese Koordination von Carbonat ist für Kupfer sehr ungewöhnlich und wurde erst in zwei weiteren Kristallstrukturen mit 1,10-Phenanthrolin als Ligand gefunden.^[73] Die Koordination am Kupfer kann als [4+2]-Koordination bezeichnet werden, denn es binden auch noch zwei N-Atome vom Piperazin-Ring in ca. 2,6 Å Entfernung.

Leider können die Bedingungen für eine Koordination eines Polyols an Kupfer nicht optimiert werden. Auch die Umstzung von 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin mit Palladium gelingt nicht, hier entsteht ein öliger dunkelbrauner Feststoff.

3 Diskussion

3.1 Koordination von Diamino-dihydroxy-palladium(II)-Verbindungen an Polyole

Kohlenhydrate besitzen zahlreiche ähnliche funktionelle Gruppen. Um diese Verbindungen daher gezielt zu modifizieren, müssen häufig lange Synthesewege mit vielen Schutzgruppen durchgeführt werden. Es ist deswegen wünschenswert, die Entwicklung einer metallkatalysierten Chemie der Kohlenhydrate voranzutreiben, so dass mit wenigen Syntheseschritten selektiv eine funktionelle Gruppe der Polyole verändert werden kann. Dazu muß jedoch genau bekannt sein, in welcher Weise das Polyol an das jeweilige Metall anbindet. Dass die exakte Charakterisierung dieser Metall-Kohlenhydrat-Verbindungen Probleme bereitet, wird durch die Tatsache deutlich, dass trotz intensiver Bemühungen der letzten Jahre überhaupt erst drei Veröffentlichungen zu strukturell charakterisierten Verbindungen von reduzierenden Zuckern mit Metallen existieren.^[16,17] Dabei könnten gerade die Kohlenhydrat-Metall-Komplexe wegen der Chiralität der Kohlenhydrate ideale Katalysatoren für enantioselektive Reaktionen darstellen. Die Wasserlöslichkeit der untersuchten Komplexe würde somit auch den Einsatz als Katalysator in wässrigen Systemen ermöglichen. Daher erscheint es wichtig, die bis hierher erschienenen Ergebnisse über Polyolato-Palladium-Komplexe auszubauen und auf reduzierende Zucker zu übertragen. Es wird dabei versucht, Regeln für die Koordination von Palladium(II) an Polyole aufzustellen.

3.1.1 Koordination von Zuckeralkoholen in Pd-en

Bei allen bisher untersuchten Polyolen kann ein deutlicher Unterschied der Reaktivität zwischen einem Polyol mit Threit-Teilstruktur und einem Polyol mit Erythrit-Teilstruktur ausgemacht werden (Abbildung 3.1).

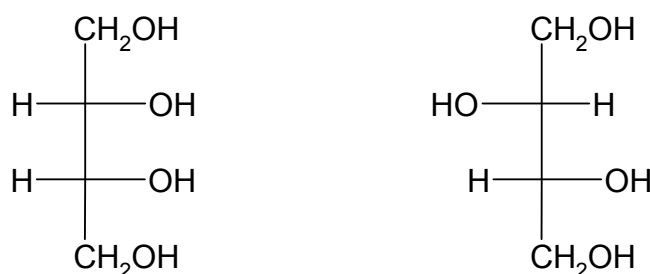


Abbildung 3.1: Fischer-Projektionen von Erythrit (links) und D-Threit (rechts). Die charakteristische Erythrit- bzw. Threit-Teilstruktur ist jeweils fett eingezeichnet.

Wenn die Koordination über eine Erythrit-Teilstruktur mit einer Koordination über eine Threit-Teilstruktur in Konkurrenz steht, so erfolgt die Koordination stets über die Erythrit-Teilstruktur. Dies kann man mit ungünstigeren sterischen Wechselwirkungen erklären, die bei einer Koordination über die Threit-Teilstruktur auftreten. Bei allen Strukturen, in denen zwei Palladium-Atome über die Erythrit-Teilstruktur gebunden werden, liegen die vier koordinierenden O-Atome, die daran gebundenen beiden Pd-Atome und die vier N-Atome der en-Liganden praktisch in einer Ebene (Abbildung 3.2).

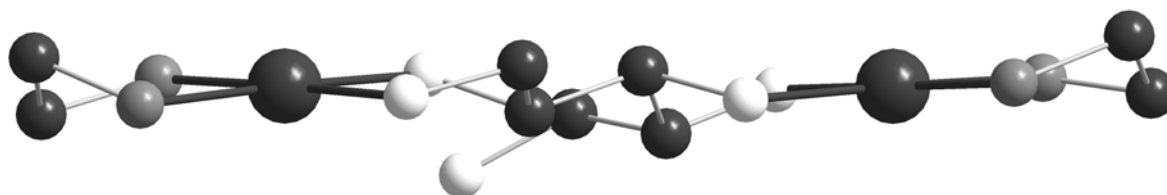


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Koordination von D-Arabit an zwei Pd(en)-Fragmente.^[37b] Große Kugeln: Pd; kleine Kugeln: dunkelgrau: C, grau: N, hell: O. Wasserstoffatome sind weggelassen. Die beiden Pd-Atome und die daran koordinierenden O- und N-Atome liegen annähernd alle in einer Ebene, wobei die koordinierten Pd(en)-Fragmente in die entgegengesetzte Richtung weisen.

Von den untersuchten Verbindungen ist lediglich beim Xylit und beim D-Threit die Koordination zweier Pd(en)-Fragmente ausschließlich über eine Threit-Teilstruktur möglich. Deshalb ist der Anteil an einfach mit Palladium koordinierter Spezies beim D-Threit wegen ungünstiger sterischer Wechselwirkungen bereits höher als der Anteil an zweimal mit Palladium koordiniertem Threit. Beim Erythrit bildet sich dagegen mit mehr als zwei Äquivalenten Palladium(II) fast ausschließlich die zweifach an Palladium koordinierte Spezies aus.

Bei der Verbindung **1** (Xylit bindet über eine Threit-Teilstruktur an zwei Pd(en)-Fragmente) wird jedoch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet, so dass die Anbindung von zwei Pd(en)-Fragmenten hier günstiger ist. Daher bleibt der Anteil an zweimal mit Palladium koordiniertem Xylit zwar immer noch geringer als bei den entsprechenden Zuckeralkoholen mit Erythrit-Teilstruktur, ist aber dennoch deutlich größer als der Anteil an einfach mit Palladium koordiniertem Xylit.

Somit können folgende Regeln aufgestellt werden, die für die Koordination von Zuckeralkoholen in Pd-en gelten:

- 1) Die Koordination erfolgt stets über ein 1,2-Diolat, so dass ein Chelatfünfring entsteht.
- 2) Zwei Pd(en)-Fragmente koordinieren stets über eine Erythrit-Teilstruktur, wenn diese vorhanden ist, nicht jedoch über Threit-Teilstrukturen, wenn diese in Konkurrenz stehen.
- 3) Freie OH-Gruppen bilden, wenn möglich, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu deprotonierten O-Atomen aus.

- 4) Die Koordination erfolgt an so vielen 1,2-Diolato-Gruppen wie möglich, es sei denn, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer bevorzugten Koordination weniger Pd(en)-Fragmente.

Diese Regeln können bei einem Heptit, D-Glycero-D-gulo-heptitol überprüft werden (Abbildung 3.3). Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man eine einzige Hauptspezies erkennen. Die Koordination erfolgt dabei über O1/O2, O3/O4 und O6/O7. Die Hydroxy-Gruppe O5-H bleibt unkoordiniert und kann eine Wasserstoffbrückenbindung zum deprotonierten O-Atom O2 analog der Struktur mit D-Mannit ausbilden.^[37b] Somit ist gewährleistet, dass niemals zwei benachbarte Pd(en)-Fragmente wie im Threitol koordinieren, sondern die Erythrit-Teilstruktur bei der Koordination über O1/O2 und O3/O4 gegeben ist. Würde die Koordination über O1/O2, O3/O4 und O5/O6 erfolgen, so wäre eine ungünstige Threitol-Teilstruktur (O3/O4 und O5/O6) an der Koordination beteiligt.

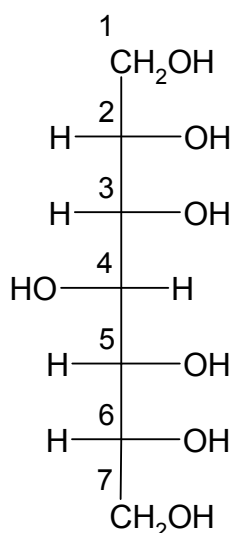


Abbildung 3.3: Fischer-Projektion von D-Glycero-D-gulo-heptitol. Die Herstellung erfolgt durch Reduktion von Glucoheptonsäure- γ -lacton mit Natriumboranat.^[74]

3.1.2 Koordination von reduzierenden Zuckern in Pd-en

Auch bei den reduzierenden Zuckern erweist es sich als vorteilhaft, wenn die maximal mögliche Anzahl an Diolato-Gruppen an Pd(en)-Fragmente koordiniert. Wenn keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können, ist die 1,2-Diolato-Koordination wieder gegenüber der 1,3-Diolato-Koordination bevorzugt. Außerdem ist die Pyranose-Form ähnlich wie bei den freien Zuckern häufig auch im koordinierten Zustand deutlich gegenüber der Furanose-Form bevorzugt. Daher haben auch bei der koordinierten Glucose und der koordinierten Mannose die Furanose-Formen keine Bedeutung, sie sind im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht nachweisbar. Bei den Pentosen Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose müsste die Koordination in der Furanose über eine ungünstige 1,3-Diolato-Funktion erfolgen und daher kann keine Furanose-Form im NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Lediglich bei der Galactose hat die β -Furanose-Form eine größere Bedeutung, da sie durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O2-H...O5 mit einem deprotonierten O-Atom als Akzeptor an Stabilität gewinnt. Hauptspezies ist in Lösung die β -Pyranose-Form, die schwererlösliche Furanose-Form kann durch Kristallisation isoliert werden. Einen ähnlich großen Anteil der Furanose-Form kann man lediglich noch bei der D-Altrose erwarten (Möglichkeit zur Ausbildung einer zur Galactose vergleichbaren intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung in der α -Pyranose-Form), bzw. bei den ebenso noch nicht betrachteten Zuckern, deren Pyranose-Form aus sterischen Gründen nur unter ungünstigen Bedingungen eine Koordination an zwei Diol-Gruppen ermöglicht (z.B. Idose, bei der in der 4C_1 -Form die Atome O3 und O4 *trans*-diaxial stehen).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Zuckern war die Hauptspezies stets die 4C_1 -Pyranose-Form, die 1C_4 -Form konnte lediglich bei der Arabinose nachgewiesen werden, wo die Koordination von zwei Pd(en)-Fragmenten bei der α -Pyranose in der 4C_1 -Konformationen wegen der beiden *trans*-diaxialen O-Atome O1 und O2 nicht möglich ist. Meist beobachtet man zumindest aber zwei verschiedene Spezies, die α -Pyranose oder die β -Pyranose. Ausnahmen stellen dabei die Lyxose und die Mannose dar, hier ist aus sterischen Gründen ausschließlich die β -Pyranose-Form möglich, wenn die Koordination an ein Pd(en)-Fragment über O1/O2 erfolgt. Während das Verhältnis zwischen β -Pyranose und α -Pyranose bei der Ribose und der Galactose etwa 2:1 ist, dreht sich dieses Verhältnis bei der Glucose genau um.

Die in dieser Arbeit untersuchten Kohlenhydrate koordinieren in ihrer Pyranose-Form entweder über eine *cis*-Diolato-Gruppe oder über *trans*-diäquatoriale Diolato-Gruppen an Pd(en)-Fragmente. Dabei liegen die Torsionswinkel O-C-C-O bei einer koordinierenden 1,2-Diolato-Einheit für eine *cis*-Diolato-Gruppe zwischen 40° und 50°, während sie für eine *trans*-Diolato-Gruppe zwischen 50° und 60° liegen. Dies sind auch Werte, die man bei den flexibleren Zuckeralkoholen beobachtet.

3.1.3 Koordination von Polyolen und reduzierenden Zuckern in Pd-NH₃, Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂

Der sterische Anspruch der Dialkylamino-dihydroxy-palladium(II)-Fragmente ist auf Grund der fehlenden Ethylenbrücke größer als bei Ethylendiamino-dihydroxy-palladium(II). Dies wirkt sich bei der Koordination an Zuckeralkohole nicht aus, da die jeweiligen Palladium-Atome zu weit entfernt sind und sich somit die daran gebundenen Amin-Liganden sterisch nicht behindern. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben bei den reduzierenden Zuckern jedoch deutliche Unterschiede (vgl. Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Aufstellung über die Hauptspezies von verschiedenen reduzierenden Zuckern in den Reagenzien Pd-en, Pd-NH₃, Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂. Es werden jeweils auch noch Angaben über den ungefähren prozentualen Anteil dieser Hauptspezies in Lösung gemacht. Die Lösungen haben dabei ein Palladium:Zucker-Verhältnis von ca. 3:1. Wenn Gemische nicht einwandfrei analysiert werden können, bleibt der Eintrag frei.

Zucker	Pd-en	Pd-NH ₃	Pd-MeNH ₂	Pd- <i>i</i> PrNH ₂
D-Lyx	β -D-Lyxp1,2,3,4H ₄ > 90 %	β -D-Lyxp1,2,3,4H ₄ 50 %	β -D-Lyxp1,2H ₂ 80 %	β -D-Lyxp1,2H ₂ > 90 %
D-Man	β -D-Manp1,2,3,4H ₄ > 90 %	β -D-Manp1,2,3,4H ₄ 80 %	β -D-Manp1,2H ₂ 40 %	β -D-Manp1,2H ₂ 80 %
D-Ara	β -D-Arap1,2,3,4H ₄ 80 %	β -D-Arap1,2,3,4H ₄ 80 %		
D-Rib	β -D-Ribp1,2,3,4H ₄ 60 %		α -D-Ribp1,2H ₂ 80 %	α -D-Ribp1,2H ₂ > 90 %
D-Xyl	α -D-Xylp1,2,3,4H ₄ 60 %			
D-Glc	α -D-Glcp1,2,3,4H ₄ 60 %	α -D-Glcp1,2,3,4H ₄ 50 %		α -D-Glcp1,2H ₂ 70 %
D-Gal	β -D-Galp1,2,3,4H ₄ 55 %			

Man erkennt hier eindeutig den steigenden Platzbedarf in diesen Komplexen in der Reihe $\text{en} \approx \text{NH}_3 < \text{Methylamin} < \text{Isopropylamin}$. Während man bei Pd-en stets eine zweifache Koordination an den Zucker in der Pyranose-Form erkennt, entstehen bei Pd-MeNH₂ häufig Mischungen aus einfach und zweifach koordinierender Form. Bei Pd-*i*PrNH₂ dominiert dagegen stets die einfach koordinierende Spezies, häufig liegt diese zu nahezu 100 % vor. Am Modell erkennt man, dass die Methylgruppen und besonders die Isopropylgruppen einer an O1/O2 koordinierten Pd(NH₂R)₂-Gruppe so im Raum stehen können, dass sie in die Nähe der Diol-Gruppe O3-H/O4-H kommen. Dies ist vermutlich der Hauptgrund, dass kein weiteres Pd(NH₂R)₂-Fragment koordiniert.

Bei den einfach koordinierenden Spezies dominiert stets die Koordination über O1/O2, was man mit der deutlich saureren Hydroxy-Gruppe am anomeren C-Atom erklären kann. Außerdem ist die α -Pyranose-Form stets stabiler als die β -Pyranose-Form, wenn eine Konkurrenz zwischen den beiden Spezies besteht. Dies wird vor allem bei der Ribose deutlich, wo in der zweifach an Palladium koordinierenden Spezies deutlich die β -Pyranose-Form die Haupt-

spezies ist und in der einfach koordinierenden Spezies die α -Pyranose-Form zur Hauptspezies wird.

Somit können bei Verwendung des richtigen Palladium-Reagenzes, unterschiedliche Konfigurationen der reduzierenden Zucker als Hauptspezies erhalten werden. Auch kann die Zahl der koordinierenden Palladium-Atome so beeinflusst werden.

3.1.4 Celluloselösende Eigenschaften von Pd-NH₃, Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂

Vergleicht man die celluloselösenden Eigenschaften von Pd-en mit den wässrigen Lösungen der [(RNH₂)₂Pd(OH)₂]-Komplexe, so kann Pd-en Cellulose Typen mit Polymerisationsgraden von bis zu 1400 lösen, nicht aber Pd-NH₃, Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂. Bei diesen Reagenzien beobachtet man lediglich eine Löslichkeit von Cellulose Typen mit Polymerisationsgraden von bis zu 200. Dies kann man im Fall von Pd-NH₃ mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammin- und Alkoxyfunktionen zwischen den Celluloseketten erklären, wodurch sich nicht Ketten, sondern zweidimensionale, schlechter lösliche Aggregate ausbilden. Einen Hinweis auf diese intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gibt die Struktur von **7**, bei der sich Diammin-palladium-Fragmente so anordnen, dass wechselseitig Ammin-Donor- und Alkoxy-Akzeptorfunktionen in gegenseitigen Kontakt treten können. So trüben sich Celluloselösungen in Pd-en bei Zugabe von Pd-NH₃ und außerdem löst sich Cellulose mit einem Polymerisationsgrad von 1400 nur unvollkommen in Pd-en, wenn ein Gemisch von Pd-en und Pd-NH₃ eingesetzt wird. Die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen erscheint bei Pd-en erschwert, denn dort würden sich die Ethenbrücken und die Kohlenstoffgerüste der Cellulose zu nahe kommen, wobei sich hier keine flächigen Aggregate ausbilden können und die Cellulosestränge molekulardispers in Lösung vorliegen.

Die geringere Wasserlöslichkeit von [(*i*PrNH₂)₂Pd(OH)₂] und [(MeNH₂)₂Pd(OH)₂] und deren Koordinationsverbindungen an Polyole, ist bei Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂ der Grund für die geringere Celluloselöslichkeit. Diese erheblich verringerte Wasserlöslichkeit wird bei Komplexen der Cyclodextrine in diesen Lösungsmitteln deutlich, die wesentlich schlechter wasserlöslich als die analogen Pd-en-Komplexe sind. Auch ist es unmöglich, hochkonzentrierte wässrige Lösungen von Pd-MeNH₂ und Pd-*i*PrNH₂ herzustellen.

Geeignete Modells-substanzen für die Koordination von Cellulose an Dialkylamino-dihydroxy-palladium(II)-Liganden stellen die Cyclodextrine dar. Bei Cyclodextrinen ist analog zur Cellulose lediglich über die Atome O2 und O3 eine Diolato-Koordination möglich. Es handelt sich bei den Cyclodextrinen um α -1,4-verknüpfte Anhydroglucose-Einheiten, während diese bei der Cellulose β -1,4-verknüpft sind. Durch den Ringschluß bei Cyclodextrinen stehen alle Diolato-Fragmente fixiert in eine Richtung und das O6-H in die andere Richtung. Cellulose bildet dagegen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von O6-H zum deprotonierten koordinierenden Alkoholat O2 aus (Abbildung 1.2). Alle hier untersuchten Cyclodextrine gleichen die aus sterischen Gründen fehlende Möglichkeit zur Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen von O6-H zu einem deprotonierten Alkoholat dadurch aus, dass nur jede zweite Anhydroglucose-Einheit an ein Palladiumatom koordiniert. Die übrigen Anhydroglucose-Einheiten bleiben unkoordiniert und die Hydroxy-

Gruppen O2-H und O3-H biegen sich so nach aussen, dass intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Alkoxy-O-Atomen eines benachbarten koordinierenden Anhydroglucose-Ringes möglich sind (Abbildung 3.4).

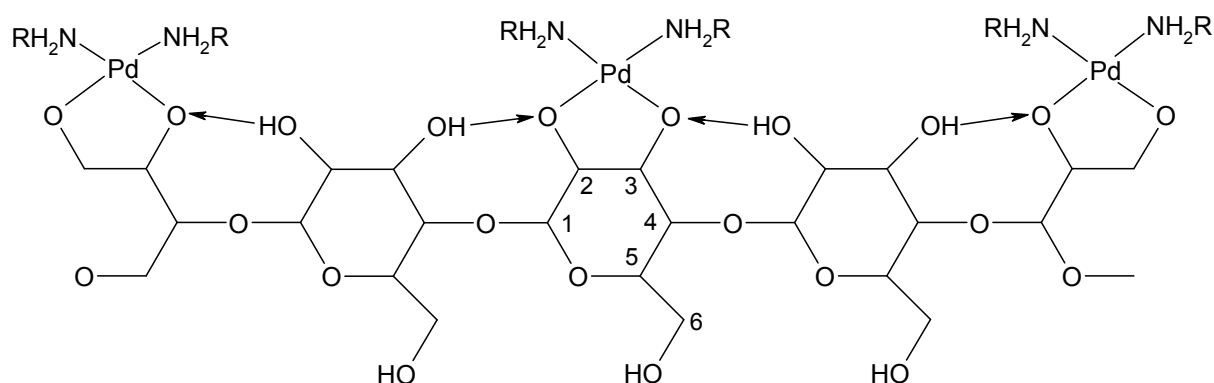


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei Cyclodextrinliganden. Nur jede zweite Anhydroglucose-Einheit koordiniert an Palladium. Bei den nicht-koordinierenden Einheiten sind die Hydroxygruppen O2-H und O3-H Donoren in intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese Deformation wegen der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung erkennt man ganz klar, wenn man die Abstände zweier benachbarter O-Atome untersucht. Der Abstand zweier koordinierender O-Atome ist etwa genauso groß wie der Abstand zwischen einem koordinierenden O-Atom und einem O-Atom eines benachbarten Cyclodextrin-Ringes. Dagegen ist der Abstand zweier nicht-koordinierender O-Atome um ca. 0,2 Å größer.

Auch in Lösung ist das oben aufgestellte Modell mit jeder zweiten koordinierten Anhydroglucoseeinheit die einzige zu identifizierende Spezies, wenn die Amin-Liganden sterisch anspruchsvoll sind, wie zum Beispiel bei Isopropylamin. Bei Ammoniak und bei Ethylendiamin sind Überlagerungen mehrerer Spezies im NMR-Spektrum zu erkennen. Hierbei handelt es sich wohl um Spezies, bei denen mehr als nur jede zweite Anhydroglucoseeinheit der Cyclodextrine an Palladium(diamin)-Fragmente koordiniert.

3.1.5 Koordination von Polyolen an zweikernige Tetraamino-dipalladium(II)-Liganden

Hält man zwei Palladium-Atome in einem speziellen Abstand durch ein Amin-Gerüst fest, so erhält man durch die Koordination beider Palladium-Atome eine deutlich andere Selektivität der Polyol-Bindung als bei den einkernigen Pd(diamin)-Reagenzien. Der Abstand von ca. 3,2 Å zwischen den beiden Palladium-Atomen in den Verbindungen Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) (vgl. 2.2.4a) und Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II) (vgl. 2.2.4b) führt zu einer Triolato-Koordination. Wegen der höheren Säurestärke der Hydroxy-Gruppe an C1 koordinieren alle reduzierenden Zucker in der Pyranose-Form als Triolato-Liganden über O1–O3 an diese beiden Verbindungen (Abbildung 3.5).

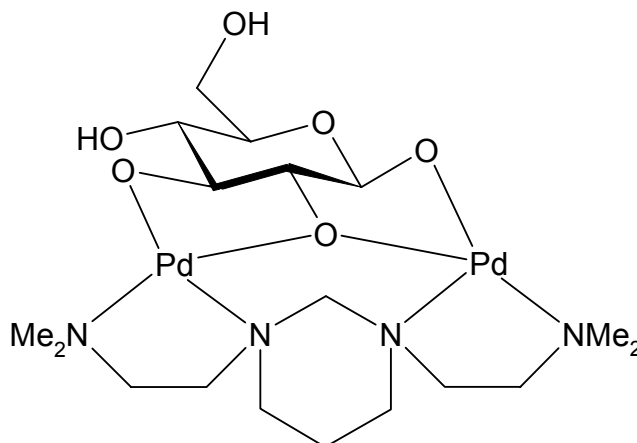


Abbildung 3.5: Koordination von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydro-pyrimidin-dipalladium(II) an D-Glucose. Die Glucose liegt in der β -Pyranose-Form als Triolat vor. Die aufgezeichnete Verbindung ist monokationisch.

Diese Triolato-Koordination erweist sich als ausserordentlich stabil. Löst man solche Verbindungen in Wasser, so bleiben die Komplexe in Lösung vorhanden. Im Gegensatz zu den Diolato-Verbindungen gibt es also keine schnellen Hydrolyse-Gleichgewichte. Auch die Bildung solcher Triolato-Verbindungen aus der Dihydroxy- μ -oxo-Verbindung benötigt bei 4 °C deutlich längere Reaktionszeiten (24 Stunden), da die μ -Oxo-Brücke im Edukt durch die Hydroxy-Gruppen des Polyols wesentlich schwieriger zu verdrängen ist. Diolato-Verbindungen ohne μ -Oxo-Brücke zeigen daher vollständigen Umsatz bereits nach 15 Minuten.

Alle hier untersuchten reduzierenden Zucker (Lyxose, Xylose, Arabinose, Mannose, Galactose und Glucose) können NMR-spektroskopisch eindeutig in ihrer β -Pyranose-Form als 1,2,3-Triolat identifiziert werden. Lediglich bei der Ribose besteht noch Unklarheit, ob es sich um die α -Pyranose oder die β -Pyranose-Form handelt. Bei allen Verbindungen ist ein Hauptsignalsatz zu erkennen, Nebenprodukte spielen eine untergeordnete Rolle.

Da die entstehenden Verbindungen auch noch bei Raumtemperatur längere Zeit (bis zu zwei Tage) stabil sind, ist es durchaus denkbar, sie für gezielte Modifizierungen am Zucker einzusetzen. Die O-Atome des Zuckers sollten dabei deutlich unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. So sind die O-Atome O4 und O6 nicht koordiniert, während die Atome O1 und O3 an ein Palladium-Atom gebunden sind und das O-Atom O2 an zwei Palladium-Atome verbrückend gebunden ist. Daher beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum für das C-Atom C2 auch einen CIS, der stets über 20 ppm liegt. Der CIS der C-Atome C1 und C3 liegt lediglich bei ca. 5 ppm. Vergleicht man dagegen den CIS der C-Atome von Diolato-Palladium-Verbindungen, so beobachtet man dort CIS-Werte von ca. 10 ppm.

Wegen der Wasserlöslichkeit und der Stabilität der chiralen Verbindungen sind diese Verbindungen auch als Katalysatoren in stereoselektiven Reaktionen auch in wässrigen Systemen denkbar.

Verlängert man den Abstand der beiden Palladium-Atome, so beobachtet man eine Bis-Diolato-Koordination. Bei Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-

xylo]l]-dipalladium(II) ist der Abstand der beiden Palladium-Atome in der Verbindung mit Dulcit **16** ca. 6,4 Å. Die beiden Palladium-Atome koordinieren hierbei nicht mehr an dasselbe Dulcit-Molekül, sondern es treten hier andere strukturbeeinflussende Merkmale, wie die Möglichkeit des Dulcits zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, in den Vordergrund.

Weitere hier untersuchte Aminliganden geben bei der Umsetzung mit Palladium in alkalischer Lösung dunkle Öle, bzw. führen zu Reaktionen an den funktionellen Gruppen. So reagieren beispielsweise C-C-Doppelbindungen unter Anwesenheit von Palladium im wässrig-alkalischen Medium schnell zu Hydroxy-Verbindungen.

3.2 Koordination von Kohlenhydraten an Kupfer(II)

3.2.1 Koordination von Zuckeralkoholen an Kupfer(II)

Während die Pd-N-Bindung durch Polyole praktisch nicht zu spalten ist, liegen beim Kupfer(II) komplizierte pH-abhängige Verteilungsgleichgewichte zwischen Polyolato-Spezies und Amin-Spezies vor.^[22] Bei hohen pH-Werten von 13 dominieren Polyolato-Spezies, bei pH-Werten von ca. 10 liegen bevorzugt Tetraamin-Spezies vor.

Die pH-Werte der in dieser Arbeit eingesetzten 0,2-molaren Ethylendiamin-Lösungen betragen ca. 12. Bei diesen pH-Werten liegen bevorzugt heteroleptische Diamino-diolato-Spezies vor. So ist auch verständlich, dass Dulcit unter diesen Bedingungen in Cu-en einen heteroleptischen Komplex **17** ausbildet. Homoleptische Komplexe entstehen bei hohen pH-Werten bei Zugabe von Basen.^[29a]

Die Kristallisation von Cupraten(II) mit Zuckeralkohol-Liganden erweist sich als deutlich schwieriger als bei Pd-en. Versucht man analog zu den Versuchen mit Pd-en heteroleptische Cu(en)-Komplexe herzustellen, so ist die Kristallisation der entstehenden Verbindungen bis auf die Komplexe mit Dulcit und Erythrit erfolglos. Man erhält stets blaue Öle. Dies liegt an der größeren Strukturvielfalt, die Kupfer ausbilden kann. Erythrit und Dulcit nehmen hierbei eine Sonderstellung ein, denn die hier gebildete Tetraolat-Teilstruktur erweist sich als sehr stabil und auch bei den Komplexen mit Pd-en zeigt sich, dass es keine Nebenprodukte außer den entstandenen Tetraolato-Komplexen gibt. Bei Dulcit wird diese Tetraolato-Struktur noch zusätzlich durch die Möglichkeit zur Ausbildung zweier intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

Bei Sorbit sind solche stabilen Strukturen jedoch nicht möglich. Man erhält daher auch mit Kupfer(II) eine deutlich komplexere sechzehn-kernige Struktur mit verbrückenden O-Atomen Abbildung (3.6). Es zeigt sich bereits hier, dass $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)-}$ Fragmente eine erhöhte Stabilität besitzen. Auch bei der Verbindung von Glycerin mit Cu(OH)_2 entsteht ein trimeres Molekül der Form $[\text{Cu}_3(\mu\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3]^{3-}$, wobei das mittlere O-Atom des Glycerins zwei Kupfer-Atome verbrückt (Abbildung 3.6).^[29b,64] Dadurch entsteht als zentrale Baueinheit ein Cu_3O_3 -Sechseck, eine Baueinheit die auch im Sorbit-Cluster wiedergefunden wird.

Genaue Vorhersagen, welche Verbindungen sich bei Komplexen von Zuckeralkoholen mit Kupfer(II) bilden, sind wegen der verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten von Kupfer(II) schwer zu treffen.

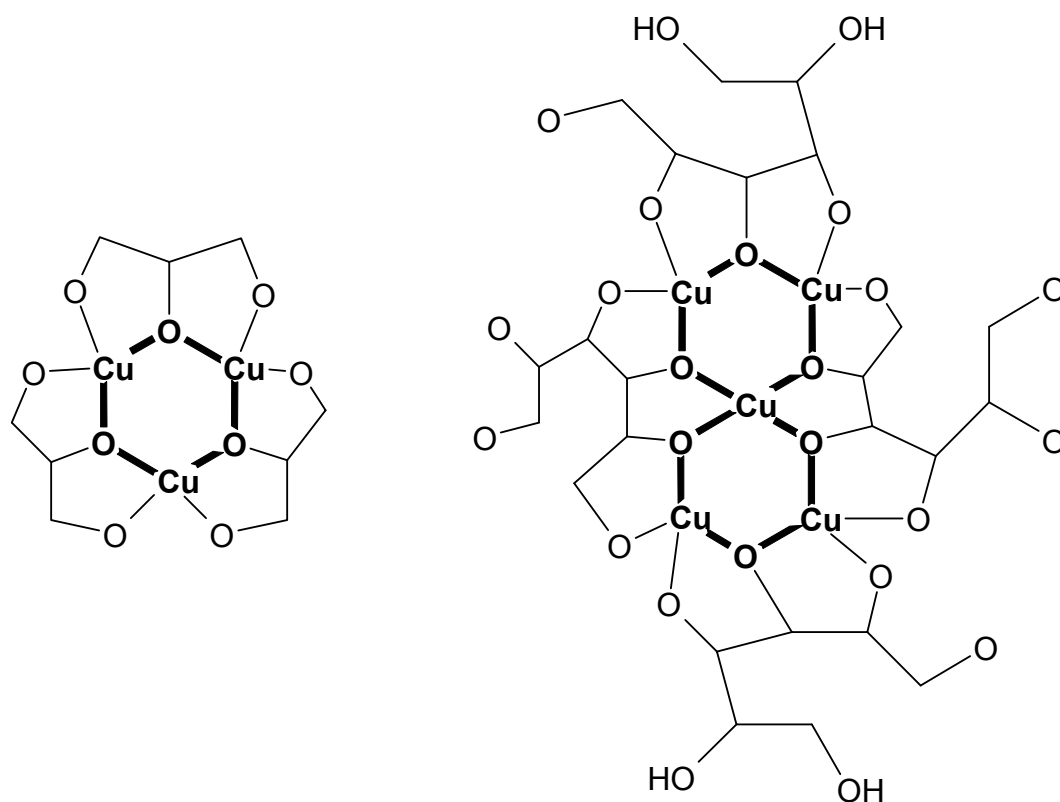


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Anions $[\text{Cu}_3(\mu\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3]^{3-}$ (links) und eines Ausschnittes aus dem Cluster $[\text{Cu}_{16}(\text{D-SorbH-6})_4(\text{D-Sorb1,2,3,4H-4})_4]^{8-}$ (rechts). Halbfett sind Cu_3O_3 -Fragmente eingezeichnet.

3.2.2 Koordination von reduzierenden Zuckern an Kupfer(II)

Sehr interessant ist es auch, erste Verbindungen von reduzierenden Zuckern mit Kupfer(II) herzustellen. Es ist bereits gelungen, Pyranoside mit Kupfer(II) umzusetzen. Hierbei konnten homoleptische^[31b,28] und auch heteroleptische (mit Aminliganden)^[31a,c] Komplexe erhalten werden, bei denen das Kupfer stets an die Diolato-Gruppe an O2/O3 koordiniert. Grund für diese Selektivität ist wohl die größte Acidität der Hydroxylgruppe O2-H.

Reduzierende Zucker sind jedoch in Lösungen von Kupfer(II) instabil. So oxidiert das Fehlingsche Reagenz, eine alkalische wässrige Lösung von Kupfer(II) und Kalium-Natrium-Tartrat, Endiol-Systeme, welche aus α -Hydroxyketonen und -aldehyden entstehen, unter Ausbildung von rotem Cu_2O .^[75] Die Oxidation verläuft sehr komplex und es werden zahlreiche organische Abbauprodukte neben den Aldonsäuren gebildet.^[76]

Da jedoch die Reduktion von Palladium(II) zu elementarem Palladium durch Kühlung auf 4 °C verzögert werden kann, werden beim Kupfer(II) ähnliche Reaktionsbedingungen ge-

wählt, wodurch auch wässrige alkalische Lösungen von Kupfer(II) und reduzierenden Zuckern bei 4 °C stabilisiert werden. Die Reduktion von Kupfer(II) kann so deutlich verzögert werden, besonders wenn auf Vermeidung kurzzeitlicher lokaler Erwärmungen durch Basenzugabe geachtet wird. Ausserdem wird die Konzentration an Kupfer(II) deutlich geringer gehalten als bei bisherigen Untersuchungen mit Glycosiden.

Es zeigt sich, dass Lösungen von Kupfer(II) mit verschiedenen Zuckern unterschiedlich lange stabil sind. Die Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I) dauert bei den Zuckern Mannose und Lyxose deutlich länger als bei den Zuckern Glucose und Xylose. Diese deutlichen Abstufungen konnten bei Pd-en nicht beobachtet werden. Auch liegen Lyxose und Glucose bzw. Xylose in ähnlichen Mengen in acyclischer Form vor, aus der die Reduktion von Kupfer(II) abläuft,^[77] so dass dies nicht der Grund für die leichtere Oxidierbarkeit von Xylose und Glucose sein kann. Lediglich bei Fructose und Sorbose, die mit ca. 0,8 % bzw. 0,25 % in größerer Menge als Aldosen in ihrer acyclischen Form in wässriger Lösung vorliegen,^[56] kann man die leichtere Reduktion von Kupfer(II) erklären. Ähnliches gilt hierbei auch für Erythrose (12 % Hydrat und Aldehyd).^[57]

Die erhöhte Redoxinstabilität bei Lösungen von Xylose und Glucose mit Kupfer(II) und nicht mit Palladium(II) kann mit strukturellen Gründen erklärt werden. Lyxose und Mannose besitzen in ihrer Pyranose-Form an den O-Atomen O1–O3 eine *cis-cis*-Anordnung, wobei das mittlere O-Atom axial steht. Diese Anordnung ist für die besonders stabile Cu₂-μ-Triolato(3-)-Koordination optimal geeignet (Abbildung 3.7).

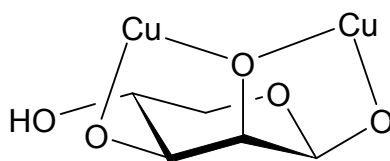


Abbildung 3.7: Cu₂-μ-Triolato(3-)-Koordination eines reduzierenden Zuckers an Kupfer(II). Optimal ist eine *cis-cis*-Anordnung des Triolato-Fragments, wobei das mittlere O-Atom axial steht.

So erklärt sich auch die ausserordentlich leichte Kristallisation von **18** und **19**. Sie stellen erste strukturell charakterisierte Beispiele von reduzierenden Zuckern mit Kupfer(II) dar. Die Kupfer-Atome bilden auch hier wieder die Cu₂-μ-Triolato(3-)-Koordinat aus, die Bisdiolato-Koordinat wie beim Pd-en spielt hier keine Rolle. Es ist wegen der hohen Stabilität der Verbindungen **18** und **19** daher auch ein großer Bereich an Cu:Lyxose-Verhältnissen möglich (2:1 bis 1:2), bei denen jeweils die Verbindung **18** und **19** in großen Ausbeuten kristallisiert. Auch die Varianz des pH-Wertes zwischen 9 (für den Ammin-Komplex **19**) und 12 (für den en-Komplex **18**) ändert nichts an der Bildung dieser stabilen Verbindung. Auf diese Weise wird der reduzierende Zucker fest in seiner Pyranose-Form gebunden und kann nicht mehr über seine offenkettige Form oxidiert werden. Obwohl Kupfer(II) an ein an das anomere C-Atom gebundenes O-Atom O1 bindet, beobachtet man hier hohe Stabilitäten der Lösungen. Somit führt die räumliche Nähe von Kupfer(II) zum anomeren C-Atom C1 nicht zu einer erhöhten Redoxinstabilität der Komplexe.

Gibt man dagegen noch weiteren, überschüssigen Zucker hinzu, der dann ungebunden in Lösung vorhanden ist, so erkennt man eine deutlich erleichterte Reduktion von Kupfer(II).

Auch in weiteren Kristallstrukturen von Kupfer(II) mit reduzierenden Zuckern tritt stets $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)-Koordination}$ auf, was bei den bisherigen Strukturen von Kupfer(II) mit Pyranosiden nicht beobachtet wurde (vgl. weiter oben). Die dort eingesetzten Pyranoside besitzen jedoch auch niemals die in Abbildung 3.7 dargestellte optimale Anordnung der O-Atome zur Bildung der $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)-Koordination}$.

Mannose weist in Cu-en die komplexe Struktur **20** auf. Auch hier findet man die $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)-Koordination}$ wieder. In dieser Struktur bindet sogar noch das O-Atom O4 an ein weiteres Kupfer-Atom, so dass eine $\text{Cu}_3\text{-}\mu\text{-Tetraolato(4-)-Koordination}$ beobachtet wird. Es bilden sich so über ein Kupfer-Atom eckenverknüpfte Cu_3O_3 -Sechsringe aus, wie sie für Kupfer-Komplexe typisch sind^[34, 65] (Abbildung 3.8).

Bei der Ribose ist die in Abbildung 3.7 dargestellte optimale Koordination über die O-Atome O2–O4 in der ${}^4\text{C}_1$ -Form möglich. Genau diese Koordination beobachtet man auch bei der Verbindung **22**. Es bildet sich auch in diesem Cu_7 -Cluster analog zu der Verbindung **20** eine $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)-Koordination}$ aus. Strukturcharakterisierend ist wieder das in Abbildung 3.8 aufgezeigte Verknüpfungsmuster von zwei Cu_3O_3 -Sechsecken.

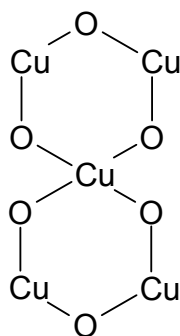


Abbildung 3.8: Typisches Verknüpfungsmuster von Cu_3O_3 -Fragmenten in Polyolatocuprat-Clustern.

Am anomeren C-Atom reagiert sowohl die Mannose als auch die Ribose mit Ethylendiamin bzw. *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin zu einem *N*-Glycosid. Dieses an C1 gebundene N-Atom koordiniert ebenfalls jeweils an das Cu-Atom, an das auch das an C2 gebundene O-Atom bindet. Somit kann man eher von einer μ_3 -Amino-Triolato(3-)-Koordination der entsprechenden Mannose- bzw. Ribose-Moleküle sprechen. Erstaunlich ist aber vor allem die bisher noch nicht bekannte Möglichkeit, dass reduzierende Zucker in Gegenwart von Kupfer(II) in wässriger Lösung unter solch milden Bedingungen (4 °C) *N*-Glycoside ausbilden können.

Überraschend ist auch, dass selbst ohne Amin-Liganden wässrige Lösungen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Mannose bzw. Lyxose bei pH 14 bei 4 °C über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Auf diese Weise konnte ein homoleptischer Cu_5 -Cluster mit Mannose **21** isoliert werden, der einen Strukturausschnitt aus Verbindung **20** darstellt. Wie in den anderen Clustern finden sich auch hier die in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellten Struktur-Fragmente wieder. Zwei der Mannose-Moleküle bilden eine $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)-Koordination}$ aus und zwei Mannose-Moleküle eine $\text{Cu}_3\text{-}\mu\text{-Tetraolato(4-)-Koordination}$.

Nochmals sehr deutlich werden die oben beschriebenen Strukturdetails bei der Verbindung **24**. Die Ribose hat zwar in ihrer ${}^4\text{C}_1$ -Konformation der α -Pyranose eine *cis-cis*-Anordnung

der O-Atome O1–O3, jedoch steht hier nicht das mittlere O2-Atom axial, sondern die äußeren O-Atome O1 und O3 (Abbildung 3.9, links). In ihrer 4C_1 -Konformation hat die Ribose auch an den O-Atomen O2–O4 eine *cis-cis*-Anordnung mit mittlerem axialem O-Atom O3 (Abbildung 3.9, Mitte). Hierbei wäre jedoch das O-Atom O1 nicht an einer Koordination beteiligt und das ist wegen der deutlich saureren Hydroxy-Gruppe an C1 sehr ungünstig. Deswegen koordiniert die Ribose in ihrer 1C_4 -Konformation der α -Pyranose über die O-Atome O1–O3, wobei hier die *cis-cis*-Anordnung mit axialem mittleren O-Atom gewährleistet ist (Abbildung 3.9, rechts).

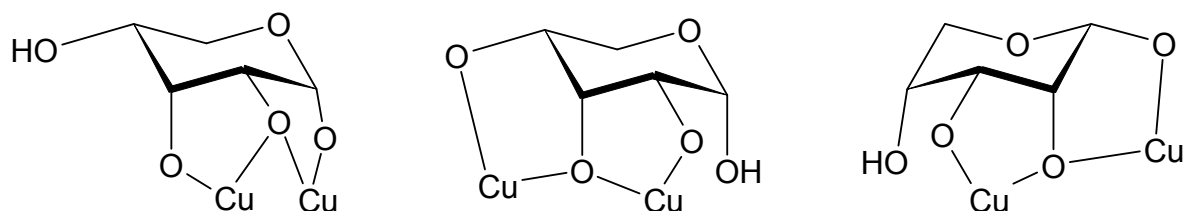


Abbildung 3.9: Drei Möglichkeiten zur Ausbildung einer $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{-Triolato(3-)}$ -Koordination bei der Ribose. Links: Koordination über O1–O3 in der 4C_1 -Konformation der α -Pyranose, Mitte: Koordination über O2–O4 in der 4C_1 -Konformation der α -Pyranose, rechts: Koordination über O1–O3 in der 1C_4 -Konformation der α -Pyranose.

Somit ist die Verbindung **24** das einzige strukturell charakterisierte Beispiel für eine Koordination eines reduzierenden Zuckers in der 1C_4 -Konformation einer Pyranose.

Vergleicht man die Torsionswinkel O–C–C–O für eine Koordination von Palladium(II) an reduzierende Zucker in der Pyranose-Form mit den Torsionswinkeln von Kupfer(II), so erhält man die in Tabelle 3.2 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 3.2: Mittlere Torsionswinkel O–C–C–O von koordinierenden Diolato-Fragmenten bei den in dieser Arbeit beschriebenen reduzierenden Zuckern in der Pyranose-Form. Zum Vergleich sind die in dieser Arbeit erhaltenen Torsionswinkel von nicht-koordinierenden O–C–C–O-Fragmenten angegeben. Alle Angaben sind in Grad, in Klammern wird der gemittelte Fehler angegeben.

Koordination	mit Kupfer(II)	mit Palladium(II)	ohne Metall
<i>trans</i> -diäquatorial	55,8(16)	54,3(10)	74,5(9)
<i>cis</i> -axial-äquatorial	46,6(13)	46,6(10)	48,8(8)

Man erkennt, dass der Torsionswinkel bei einer *trans*-diäquatorial-Koordination um ca. 8° – 9° größer ist als bei einer *cis*-axial-äquatorial-Koordination. Dabei erkennt man keinen Unterschied zwischen den Torsionswinkeln bei einer Koordination von Palladium(II) oder Kupfer(II), die Ionenradien liegen für eine quadratisch-planare Koordination auch mit 0,78 Å bzw. 0,71 Å im vergleichbaren Bereich.^[78] Deutlich größer ist der Torsionswinkel bei einer *trans*-diäquatorialen Anordnung zweier O-Atome, wenn kein Metall koordiniert. Vergleicht

man die Torsionswinkel mit freier unkomplexierter β -Pyranose,^[79] so erkennt man dass die Torsionswinkel sowohl bei einer *trans*-diäquatorialen Koordination als auch bei einer *cis*-axial-äquatorialen Koordination um jeweils ca. 10° bei Metallkoordination im Vergleich zur freien β -Pyranose kleiner sind.

3.2.3 Koordination von Kohlenhydraten an Tetraamino-dikupfer(II)-Komplexe

Versucht man ähnlich wie beim Palladium, zweikernige Kupfer-Komplexe herzustellen und diese dann an Polyole zu koordinieren, wobei dadurch dann ungewöhnliche Strukturen des Polyols stabilisiert werden, so stellt man wieder fest, dass Kupfer eine deutlich größere Koordinationsvielfalt besitzt als Palladium(II).

Ein ausserordentlich leicht kristallisierender Cu₁₈-Cluster wird durch den Zuckeralkohol Xylit und das Tetraamin *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol gebildet. Sechs der Xylit-Moleküle liegen als μ_5 -Pentaanionen vor und zwei der Xylit-Moleküle als μ_3 -Trianionen. Es bilden sich außerdem wieder die in Abbildung 3.8 aufgeführten über ein Kupferatom verknüpften Cu₃O₃-Sechsecke aus.

Reduzierende Zucker bilden zunächst nur blaue Öle mit diesem Liganden aus. Lässt man jedoch Lösungen mit Ribose über längere Zeit bei 4 °C stehen, so entstehen grüne Lösungen, in denen sich wachsende Mengen an dunkelblauen Kristallen von **24** bilden. *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol hat sich dabei in *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin umgewandelt. Dieselbe Reaktion erhält man auch bei einer Umsetzung mit *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol oder *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin (Abbildung 2.58). Für die Bildung von *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin ist also eine Amin-Komponente der Struktur *N*-Alkyl-*N',N'*-Dimethylethylendiamin nötig. Außerdem hat der reduzierende Zucker Ribose eine wichtige Bedeutung und das Metall Kupfer(II). Mit anderen reduzierenden Zuckern als Ribose ergeben sich zwar in ersten Versuchen auch dunkelgrüne Lösungen, jedoch entstehen keine Kristalle, sondern dunkelblaue Öle. Lösungen mit Zuckeralkoholen verfärben sich auch nach mehreren Monaten selbst bei Raumtemperatur kaum. In den Lösungen mit reduzierenden Zuckern werden als Abbauprodukte Oxalsäure und Ameisensäure gefunden. Solche Abbauprodukte findet man auch in Lösungen von Schweizers Reagenz. Diese Beobachtungen führen zu der Annahme, dass Zwischenprodukte beim kupferkatalysierten Abbau der Ribose mit dem *N*-Alkyl-*N',N'*-Dimethylethylendiamin zu dem entstandenen *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin reagieren (Abbildung 3.10).

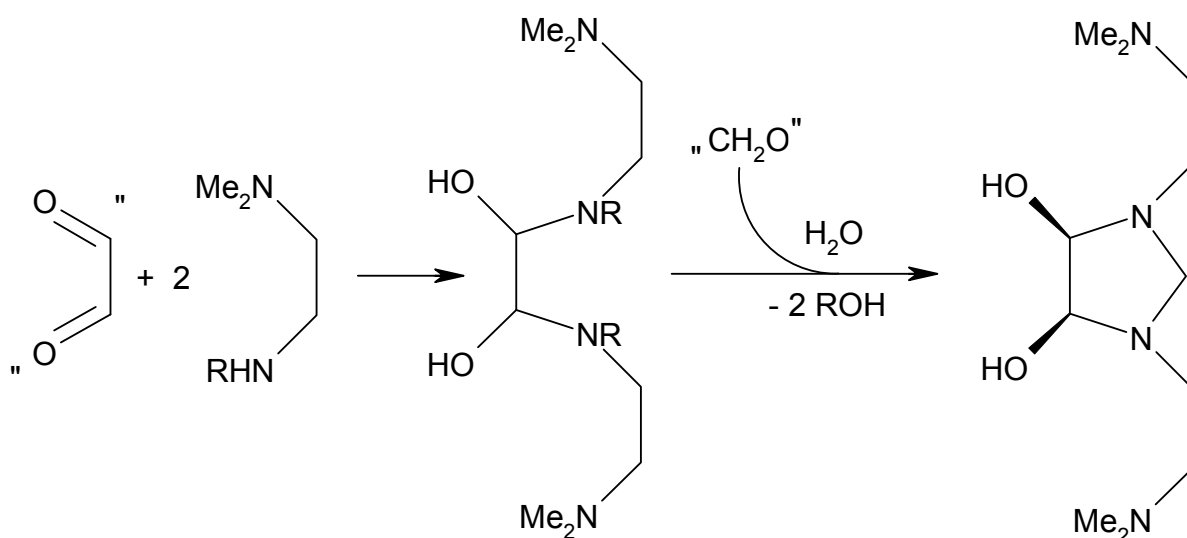


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der möglichen Vorgänge bei der Bildung von *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin. Die in Anführungsstrichen dargestellten Teilchen sind Zwischenstufen bei dem Kupfer(II)-katalysierten Zerfall der D-Ribose zur Oxalsäure bzw. Ameisensäure. Sie werden vermutlich von dem in Lösung vorhandenen *N*-Alkyl-*N*',*N*'-Dimethylethylendiamin abgefangen. Der zweite Schritt zum *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin wurde in ähnlicher Weise in Kapitel 2.2.4b durchgeführt.

Wegen zu geringer Wasserlöslichkeit ist es nicht möglich, die in Kapitel 2.2.4a und 2.2.4b hergestellten Liganden 1,3-Bis(2'-*N,N*-dimethylaminoethyl)-imidazolidin und 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin mit Kupfer(II) umzusetzen.

Statt dessen verspricht eine weitere Untersuchung von dppn-Derivaten (vgl. 2.3.7) bzw. eine Isolierung von größeren Mengen des sehr gut wasserlöslichen *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin (siehe oben) und deren Umsetzung mit Kupfer(II) und reduzierenden Zuckern Erfolg bei der Synthese von stabilen Triolato-Koordinationen reduzierender Zucker an Cu₂-Fragmente.

Erstaunlich ist dabei bei ersten Versuchen mit dppn als Ligand die Stabilität eines Peroxy-Komplexes **25**, der durch das Aufbewahren von Lösungen von dppn, CuSO₄ und reduzierenden Zuckern an der Luft entsteht, denn Kupfer(II) ist als homogener Katalysator für den Zerfall von Peroxid zu Sauerstoff bekannt.^[80] Es sind daher auch erst wenige Kristallstrukturen von CuO₂- und Cu₂O₂-Addukten bekannt. Bisher wurde lediglich die Struktur eines mononuklearen side-on gebundenen Superoxykupfer(II)-Komplexes,^[81] zweier dinuklearer μ -Peroxykupfer(II)-Komplexe^[82,83] und eines mit **25** vergleichbaren tetranuklearen μ_4 -Peroxykupfer(II)-Komplexes^[71] aufgeklärt. Weitere Kupfer-Disauerstoff-Addukte konnten lediglich in aprotischen Medien in Lösung bei niedrigen Temperaturen charakterisiert werden. Es ist jedoch wünschenswert, weitere Disauerstoffübergangsmetallkomplexe zu synthetisieren, denn sie spielen eine wichtige Rolle in der katalytischen Oxidation von organischen Verbindungen^[84] und in biologischen Systemen.^[85]

Die μ_4 -Koordination ist sehr ungewöhnlich und wurde neben **25** lediglich in den Strukturen von [Fe₆(O)₂(O₂)(O₂CPh)₁₂(OH)₂]₂,^[86] K₄[Mo₄O₁₂(O₂)₂],^[87] [Fe₆(O)₂(O₂)₃(OAc)₉]⁻,^[88] [(*o*-Tol₂-SbO)₄(O₂)₂]^[89] und [Cu₄(O₂)(OMe)₂(ClO₄)]^[71] gefunden. Vergleicht man jedoch **25** mit den anderen Verbindungen, so liegt lediglich im ersten Beispiel die Peroxy-Einheit ebenfalls

in einer Ebene mit den vier Metall-Atomen. Bei den anderen Beispielen liegt die Peroxy-Brücke oberhalb der Metallebene. Somit ist **25** das erste Beispiel für eine μ_4 -Koordination von Peroxid an vier Kupfer-Atome, wobei alle vier Metallatome und das Peroxid in einer Ebene liegen. Auch die dppn-Moleküle liegen in derselben Ebene, so dass ein fast vollkommen planares Molekül entsteht. Da die $\mu_4\text{-O}_2^{2-}$ -Einheit als potentielle Zwischenstufe in der Oxidation von Wasser zu Sauerstoff durch den tetranuklearen Mn-Komplex in Photosystem(II) diskutiert wird^[90] und Disauerstoff-Kupfer-Komplexe auch beispielsweise in den Kupferproteinen Catecholoxidase,^[91] Monooxygenase,^[92] oder Hämocyanin^[93] vorhanden sind, hat dieses Strukturfragment von **25** auch zahlreiche strukturverwandte Beispiele in der Natur.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden neue Kohlenhydrat-Komplexe mit Palladium(II) und Kupfer(II) beschrieben. Die Verbindungen mit Palladium(II) werden durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie in Lösung und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert, während Verbindungen von Kupfer(II) durch ihre Redoxstabilität in Lösung und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk wird in dieser Arbeit auf Metallkomplexe mit reduzierenden Zuckern gelegt, denn hier existierten noch keine strukturell charakterisierten Komplexe mit Kupfer(II) oder Palladium(II).

Strenge Regeln für die Koordination von Zuckeralkoholen in Pd-en konnten mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie ausgearbeitet werden. Hierbei wurde zum ersten Mal eine Koordination von zwei Pd(en)-Fragmenten in einer Threit-Teilstruktur bei der Verbindung mit dem Zucker-alkohol Xylit **1** röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen.

Es wurden Lösungen von Palladium(II) mit reduzierenden Zuckern stabilisiert. Dabei wurde die Röntgenstruktur der in Pd-en entstehenden Metall-koordinierten Verbindungen von *rac*-Mannose **2**, D-Arabinose **3**, D-Ribose **4**, D-Glucose **5** und D-Galactose **6** aufgeklärt. Die Strukturen **3–6** sind die ersten Kristallstrukturen von Metall-Komplexen dieser reduzierenden Zucker. Auch konnte das erste Mal ein Metallkomplex mit einem reduzierenden Zucker in der Pyranose-Form strukturell charakterisiert werden. Die Lösungen dieser Zucker in Pd-en wurden mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie untersucht und der Anteil von den jeweiligen verschiedenen vorhandenen Konfigurationen der Zucker in Lösung bestimmt.

Neue $[(\text{RNH}_2)_2\text{Pd}(\text{OH})_2]$ -Reagenzien wurden synthetisiert, wobei die beiden Amin-Liganden im Gegensatz zum bisher untersuchten $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ durch keine Alkylbrücke verbunden sind. Ihre Koordination an Polyole wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, wobei Strukturen von Pd-NH₃ mit Erythrit **7** und von Pd-MeNH₂ mit Dulcit **8** bestimmt wurden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Anbindung an Zuckeralkohole analog dem Pd-en erfolgt. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn der Platz für die Anbindung an Kohlenhydrate geringer ist. So konnte gezeigt werden, dass der sterische Anspruch der $[(\text{RNH}_2)_2\text{Pd}(\text{OH})_2]$ -Reagenzien in der Reihe Pd-en \approx Pd-NH₃ < Pd-MeNH₂ < Pd-*i*PrNH₂ deutlich steigt. Während reduzierende Zucker stets an zwei Pd(en)-Fragmente anbinden, binden sie meist nur einmal an Pd(*i*PrNH₂)₂-Fragmente an. Dabei erfolgt die Koordination stets über O1 und O2.

Dieser steigende Platzbedarf zeigt sich auch in Komplexen mit Cyclodextrinen. Hier konnten erstmals heteroleptische Metall-Komplexe von Cyclodextrinen mit Palladium(II) strukturell charakterisiert werden. Sowohl mit α -Cyclodextrin und Pd-NH₃ bzw. Pd-*i*PrNH₂ als auch mit γ -Cyclodextrin und Pd-*i*PrNH₂ (Strukturen **9–11**) erhält man Strukturen, bei denen jede zweite Anhydroglucose-Einheit an Palladium anbindet, wobei die nicht-koordinierenden Hydroxy-Gruppen O2-H und O3-H intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den deprotonierten Alkoxy-O-Atomen benachbarter Anhydroglucose-Einheiten ausbilden. ^{13}C -NMR-Spektren ergaben hier für Pd-en und Pd-NH₃ in Lösung Gemische, die auf Spezies

hinweisen, bei denen mehr als jede zweite Anhydroglucose-Einheit an Palladium koordiniert. In Lösungen mit Pd-*i*PrNH₂ wurden lediglich die kristallisierten Spezies gefunden.

Beim Versuch, ungewöhnliche Polyol-Strukturen mit Palladium-Zweikernkomplexen zu stabilisieren, wurden die neuen Komplexe Dihydroxy- μ -oxo-[1,3-bis(2'-(dimethylamino)-ethyl)-hexahydropyrimidin]-dipalladium(II), Dihydroxy- μ -oxo-[1,3-bis(2'-(dimethylamino)-ethyl)-imidazolidin]-dipalladium(II), Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol]-dipalladium(II) und Tetrahydroxy-[*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol]-dipalladium(II) hergestellt. Die ersten beiden aufgeführten Komplexe stabilisieren Polyolato-Komplexe mit Palladium(II) in einer Pd₂- μ -Triolato(3-)-Koordination, wobei jeweils die Verbindungen mit Dulcit [(C₁₂H₂₈N₄)₂Pd₄(DulcH₋₆)] · 2 Cl · 16 H₂O (**12**) bzw. [(C₁₁H₂₆N₄)₂Pd₄(DulcH₋₆)] · 2 Cl · 16 H₂O (**14**) strukturell charakterisiert wurden. Die langsame Oxidation von Galactose in Lösungen des erstgenannten Komplexes führte zur Kristallisation des Galactonsäure-Komplexes [(C₁₂H₂₈N₄)₂Pd₄(Gal1AH₋₆)] · 2 Cl · 16 H₂O (**13**). ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass Dihydroxy- μ -oxo-[1,3-bis(2'-(dimethylamino)-ethyl)-hexahydropyrimidin]-dipalladium(II) und Dihydroxy- μ -oxo-[1,3-bis(2'-(dimethylamino)-ethyl)-imidazolidin]-dipalladium(II) an reduzierende Zucker an den Atomen O1–O3 in ihrer Pyranose-Form anbinden, und dass hier stets eine Hauptspezies entsteht. Das an das mittlere verbrückende O-Atom gebundene C-Atom zeichnet sich im ¹³C-NMR-Spektrum durch CIS-Werte von über 20 aus. Bei Diolato-Koordination beobachtet man lediglich CIS-Werte von ca. 10. Die hier gebildeten Komplexe sind unzersetzt löslich in Wasser und bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil. Die beiden oben aufgeführten Xylol-Komplexe bewirken eine Bisdiolato-Koordination der Polyole, wie man an den Strukturen der *p*-Xylol-Verbindung mit Ethylenglykol [(C₁₆H₃₀N₄)Pd₂(EthgH₋₂)₂] · 11 H₂O (**15**) und an der Struktur der *m*-Xylol-Verbindung mit Dulcit [(C₁₆H₃₀N₄)₂Pd₄(Dulc2,3,4,5H₋₄)₂] · 18 H₂O (**16**) erkennen kann. Daher koordiniert auch nicht ein Polyol-Molekül an die beiden Pd-Atome eines Xylol-Liganden, sondern an Pd-Atome zweier verschiedener Liganden.

Mit der Aufklärung der Struktur von Dulcit in Cu-en **17** konnte das noch fehlende Glied in der Reihe homoleptischer und heteroleptischer Komplexe von Kupfer(II) mit Erythrit und Dulcit charakterisiert werden. Hierbei koordinieren ähnlich wie beim Pd-en zwei Cu(en)-Fragmente an das Tetraolat in der Erythrit-Teilstruktur.

Erstmals wurden Lösungen von Kupfer(II) und reduzierenden Zuckern so stabilisiert, dass Kristallstrukturen von Koordinationsverbindungen aus diesen Lösungen beschrieben werden konnten. Mit den Amin-Liganden Ethylendiamin und Ammoniak konnten trinukleare Komplexe mit D-Lyxose kristallisiert und ihre Strukturen **18** bzw. **19** beschrieben werden. Dabei wurde der erste Polyol-Komplex aus Schweizers Reagenz beschrieben. Bei allen Kupfer-Komplexen zeigt sich hierbei eine Stabilität von Cu₂- μ -Triolato(3-)-Fragmenten. Die Strukturen von zwei Cu₇-Clustern wurden mit den reduzierenden Zuckern D-Mannose **20** und D-Ribose **22** und den Hilfsliganden Ethylendiamin bzw. Hydroxyethyl-ethylendiamin bestimmt, wobei hier die Amin-Hilfsliganden teilweise am anomeren C-Atom *N*-glycosidisch anbinden. Ein Cu₅-Cluster **21** konnte mit Mannose und Cu(OH)₂ im stark alkalischen Medium ohne Zugabe eines Amins hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Bei all diesen Clustern sind zwei über ein Kupfer-Atom eckenverknüpfte Cu₃O₃-Sechsecke vorhanden.

Gibt man *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol zu Suspensionen aus $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Xylit, so erhält man Kristalle eines Cu_{18} -Clusters **23**, der in seinem Torus zwei Aceton-Moleküle eingelagert hat. Auch hier sind wieder eckenverknüpfte Cu_3O_3 -Sechsecke charakteristisch für die Struktur. Eine unerwartete Reaktion wurde mit demselben Liganden bei Zugabe von D-Ribose gefunden. Hierbei entstand aus dem *N*-Alkyl-*N',N'*-dimethylethylendiamin-Fragment, der D-Ribose bzw. ihren Abbauprodukten und aus Kupfer(II) eine Verbindung **24**, die als Amin-Liganden *cis*-4,5-Dihydroxy-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin enthält. D-Ribose liegt dabei in der $^1\text{C}_4$ -Form vor, weil sie so über die O-Atome O1–O3 in der optimalen *cis-cis*-äquatorial-axial-äquatorial Konfiguration an das $\text{Cu}_2\text{-}\mu$ -Triolato(3–)-Fragment koordinieren kann.

Der trikationische Kupfer-Zweikernkomplex Diaqua- μ -hydroxy-[3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin]-dikupfer(II) ergibt mit Luftsauerstoff durch Reduktion mit einem reduzierenden Zucker eine für Kupfer(II) sehr ungewöhnliche Struktur **25** mit einer μ_4 -Peroxy-Einheit. Mit dem Liganden 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin erhält man bei Zugabe von Kupfer(II) bei offenem Stehen an der Luft einen für Kupfer ungewöhnlich gebundenen Carbonat-Komplex **26**, bei dem der Carbonat-Ligand über zwei O-Atome an das Kupfer bindet und somit ein Vierring entsteht.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche mit Palladium(II) wurden unter Schutzgas durchgeführt. Die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und als Schutzgas diente Stickstoff aus der Hausleitung. So konnte eine Absorption von Kohlendioxid aus der Luft vermieden werden. Sowohl die Versuche mit Palladium(II) als auch die Versuche mit Kupfer(II) wurden bei 4 °C im Kühlschrank oder bei 0 °C unter Eiskühlung durchgeführt.

Bei Versuchen mit Palladium(II) wurden Rundkolben mit Schliff und seitlichem Ansatz mit Hahn eingesetzt. Für Kristallisationsansätze wurden „Schlenkgefäße“ mit Hahn und Schliff verwendet, aufgesetzte „Glaspilze“ ermöglichten das langsame Eindiffundieren des Fällungsmittels (Aceton, Ethanol oder Isopropanol) aus der Gasphase. Außerdem wurden Reagenzgläser für Kristallisationsansätze verwendet, wobei schnelles Arbeiten ein Eindiffundieren von viel CO₂ aus der Luft verhinderte. Das Fällungsmittel wurde hier über der Reaktionslösung vorsichtig überschichtet. Die Reagenzgläser wurden dann mit Gummistopfen verschlossen. Alle Kristallisationsansätze mit Palladium(II) wurden bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

Für Ansätze mit Kupfer(II) wurden Reagenzgläser verwendet. Die Kristallisationsmethoden waren die gleichen wie bereits beim Palladium erwähnt, nur mußte nicht auf Ausschluß von Luft geachtet werden.

5.2 Verwendete Geräte

- Elementaranalyse: elementar vario el (Bestimmung de C-, H- und N-Gehalts)
- Kristallauswahl: MZ6-Mikroskop (Leica) mit Polarisations-einrichtung
- Massenspektrometrie: Finnigan Mat 95 Q
- NMR-Spektrometrie:
 - Jeol EX 500
 - Jeol EX 400
 - Jeol GSX 270
- Röntgenbeugungsexperimente:
 - Flächendetektor IPDS (Stoe)
 - Kappa-CCD-Diffraktometer an Drehanode (Enraf-Nonius)
- Strukturberechnung: Pentium III P450 (2000)

5.3 Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien

Aceton, p. a. > 99.5% (Fluka)
Acetonitril, p. a. (Merck)
Acetylen, techn. Qualität
Ammoniaklösung, reinst, 25%ig
D-Arabinose (Institute of Chemistry, Bratislava, Slovakia)
Benzol, puriss. p. a. > 99,5% (Grüssing)
Benzonitril (Bayer)
2-Butin-1,4-diol $\geq 99\%$ (GC, Fluka)
Chloroform, reinst
2-Cyanopyridin $\geq 98\%$ (GC, Fluka)
 α -Cyclodextrin (Wacker)
 γ -Cyclodextrin (Wacker)
Deuteriumoxid, 99,7 % (Fluka)
1,2-Dibromethan $\geq 98\%$ (Fluka)
1,3-Dibrompropan $\geq 99\%$ (GC, Fluka)
 α, α' -Dibrom-*m*-xylol $\geq 99\%$ (Fluka)
 α, α' -Dibrom-*p*-xylol $\geq 98\%$ (Fluka)
Dichlormethan, reinst
Diethylether, DAB
2-*N,N*-Dimethylaminoethylamin $\geq 98\%$ (GC, Fluka)
Dimethylformamid, p. a. (Merck)
Dulcit $\geq 99\%$ (Fluka)
Eisessig, p. a. 100 %
Erythrit $\geq 99\%$ (Fluka)
Ethanol absolut > 95 % (Sigma-Aldrich)
Ethylendiamin, puriss. p. a. > 99,5 % (Fluka)
Ethylenglykol, puriss. p. a. $\geq 99,5\%$ (Fluka)
Formaldehyd, 37-%ige Lösung in Wasser
D-Galactose $\geq 99\%$ (Fluka)
D-Glucose-Monohydrat $\geq 99,5\%$ (Fluka)
Glycerin wasserfrei, puriss. p. a. $\geq 99,5\%$ (Fluka)
Hydrazin, 25-%ig in Wasser, p. a. (Fluka)
Kaliumcarbonat, p. a. (Merck)
Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, p. a. (Merck)
D-Lyxose > 99 % (Fluka)
Lithiumchlorid wasserfrei, p. a. (Fluka)
Lithiumhydroxid-Monohydrat, p. a. (Fluka)
D-Mannose $\geq 99\%$ (HPLC, sum of enantiomers, Fluka)
L-Mannose (Institute of Chemistry, Bratislava, Slovakia)
Methylamin, 40-%ige Lösung (BASF)

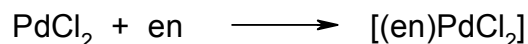
Natriumhydroxid ≥ 98 % p. a. (Fluka)
Natriumsulfat ≥ 99 % (Fluka)
Natronlauge, 2 M
Palladium(II)-chlorid, purum 60 % Pd (Fluka)
Pentan, ca. 95 %, reinst
Phthalsäureanhydrid, purum ≥ 97 % (Fluka)
2-Propanol, rein
2-Propylamin, puriss. p. a. $> 99,5$ % (Fluka)
Pyridin, p. a.
Raney-Nickel-Katalysator, 50 % in Wasser, (Merck)
D-Ribose ≥ 99 % (HPLC, Fluka)
Salpetersäure, reinst, 65 %
Salzsäure rauchend, reinst, 37 %
Silber(I)-oxid, purum p. a. > 99 % (Fluka)
D-Threitol > 99 % (Fluka)
Triethylentetramin, techn. ca. 70 % (Fluka)
Xylit > 98 % (Fluka)
Wasser, deionisiert (Hausanlage)

5.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen

5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Dichloro-ethylen-diamin-palladium(II), [(en)PdCl₂]

Literatur: A. Gutbier, M. Woernle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2716–2717.

Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Salzsäure, Ethylen-diamin, Wasser.

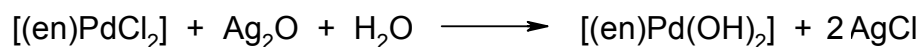


Durchführung: 5,08 g Palladium(II)-chlorid (28,7 mmol) wird in 25 ml Wasser und 5 ml Salzsäure suspendiert. Dazu wird unter kräftigem Rühren in 15 min 2/3 einer Lösung von 6,74 ml Ethylen-diamin (6,04 g, 101 mmol) in 15 ml Wasser zugetropft. Es entsteht ein fleischfarbener Niederschlag. Dieser löst sich nach Erwärmen auf 45 °C unter Zugabe der restlichen Menge an Ethylen-diaminlösung. Die hellgelbe Lösung wird filtriert und das Filtrat mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Es fällt ein oranger Feststoff aus. Das Reaktionsgefäß wird daraufhin zwei Stunden auf 4 °C abgekühlt. Der Feststoff wird filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Vakuumpumpe getrocknet. Man engt das Filtrat auf 5 ml ein, säuert wieder mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 2 an und verfährt mit der Nachfällung genauso wie oben beschrieben.

Ausbeute: 6,47 g (27,3 mmol), 95,1 % der Theorie

5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 0,2 M Pd-en

Ausgangsstoffe: Dichloro-ethylendiamin-palladium(II) aus 5.4.1, Silber(I)-oxid, Wasser.

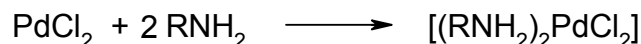


Durchführung: 2,0 g (8,4 mmol) Dichloro-ethylendiamin-palladium(II) wird unter Schutzgas und Lichtausschluss mit 2,4 g (10,4 mmol) Silber(I)-oxid in 42 ml Wasser suspendiert und 15 Minuten gerührt. Die Suspension wird unter Schutzgas filtriert. Man erhält eine goldgelbe, klare Lösung, die 0,2 M an $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ ist.

Eigenschaften: Die Lösung ist unter Schutzgas bei 4 °C mehrere Monate haltbar.

5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{RNH}_2)_2\text{PdCl}_2]$

Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Salzsäure, Ammoniaklösung (bzw. Methylaminlösung, bzw. 2-Propylamin), Wasser.



Durchführung: 2,00 g (11,3 mmol) Palladium(II)-chlorid wird in 10 ml Wasser und 2 ml Salzsäure suspendiert. Nach 15-minütigem Zutropfen von 18 ml (0,23 mol) Ammoniaklösung (7,2 ml (83 mmol) Methylaminlösung bzw. 6,0 ml (73 mmol) 2-Propylamin) wird bei 50 °C zwei Stunden kräftig gerührt und es entsteht eine hellgelbe Lösung. Man versetzt unter Eiskühlung mit Salzsäure, bis ein pH-Wert von 2 erreicht ist. Daraufhin wird zwei Stunden auf 4 °C gekühlt, das Produkt abfiltriert und mehrfach mit Wasser gewaschen. Man engt das Filtrat auf 5 ml ein, säuert wieder mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 2 an und verfährt mit der Nachfällung genauso wie oben beschrieben. Der gelborange Feststoff wird getrocknet.

Ausbeute:

trans-(NH₃)₂PdCl₂: 2,30 g (10,9 mmol), 96,5 % der Theorie.

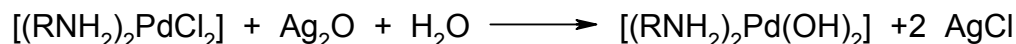
trans-(MeNH₂)₂PdCl₂: 2,60 g (10,9 mmol), 96,5 % der Theorie.

trans-(iPrNH₂)₂PdCl₂: 3,00 g (10,2 mmol), 90,3 % der Theorie.

Eigenschaften: Es handelt sich um gelbe Feststoffe, die in Wasser sowie gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 0,2 M Pd-NH₃, bzw. Pd-MeNH₂, bzw. Pd-*i*PrNH₂

Ausgangsstoffe: [(RNH₂)₂PdCl₂] aus 5.4.3, Silber(I)-oxid, Wasser.

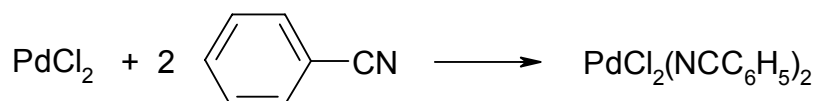


Durchführung: Zu 1,4 g (6,0 mmol) Silber(I)-oxid wird unter Schutzgas und Lichtausschluss 25 ml Wasser gegeben. Zu dieser Suspension wird 1,06 g (5,01 mmol) *trans*-(NH₃)₂PdCl₂ (bzw. 1,20 g (5,01 mmol) *trans*-(MeNH₂)₂PdCl₂ bzw. 1,48 g (5,01 mmol) *trans*-(*i*PrNH₂)₂PdCl₂) hinzugefügt. Nach zehnmütigem Rühren wird filtriert. Man erhält eine goldgelbe 0,2 M Lösung von *trans*-(NH₃)₂Pd(OH)₂ (bzw. *trans*-(MeNH₂)₂Pd(OH)₂ bzw. *trans*-(*i*PrNH₂)₂ Pd(OH)₂).

Eigenschaften: Die Lösungen sind unter Schutzgas bei 4 °C weniger als eine Woche haltbar. Lösungen von *trans*-(NH₃)₂Pd(OH)₂ und *trans*-(MeNH₂)₂Pd(OH)₂ sollten nach einem Tag aufgearbeitet werden.

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II)

Literatur: G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Band, **1981**. (Anmerkung: Die Vorschrift wurde zur Ausbeuteerhöhung leicht modifiziert.)



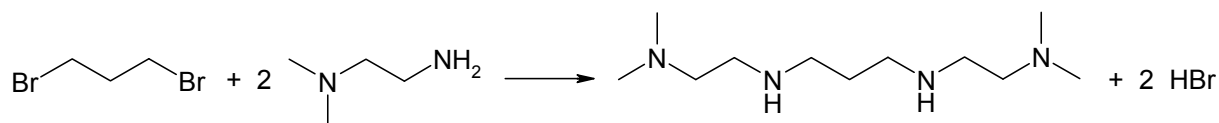
Ausgangsstoffe: Palladium(II)-chlorid, Benzonitril, Pentan.

Durchführung: In einem 250-ml-Rundkolben werden bei Raumtemperatur 4,10 g (23,0 mmol) Palladium(II)-chlorid vorgelegt. Dazu werden 100 ml Benzonitril gegeben. Die Suspension wird gerührt und 30 Minuten auf 120 °C erwärmt. Dann wird heiß über eine Porzellannutsche filtriert. Nachdem die Lösung auf etwa 30 °C abgekühlt ist, werden 600 ml Pentan zugegeben und zwei Stunden bei 4 °C gekühlt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Eigenschaften: Gelber Feststoff, an der Luft stabil. Gibt langsam Benzonitril ab. Löslich in Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aceton und unlöslich in Alkoholen, Diethylether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Ausbeute: 8,44 g (22,0 mmol), 95,7 % der Theorie.

5.4.6 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-propan



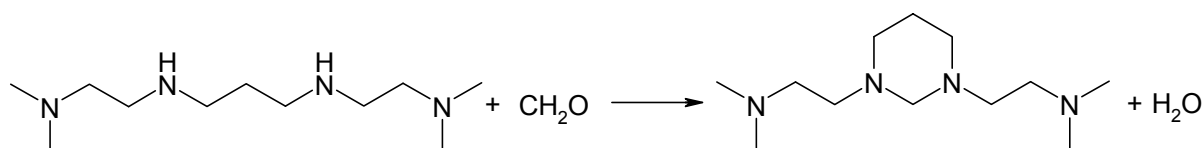
Ausgangsstoffe: 1,3-Dibrompropan, 2-*N,N*-Dimethylaminoethylamin, Chloroform, Natriumsulfat, Natronlauge, Wasser.

Durchführung: 100 ml (80,7 g, 0,915 mol) 2-*N,N*-Dimethylaminoethylamin wird in einem 250 ml Rundkolben vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Dazu werden 28,0 ml (55,4 g, 0,274 mol) 1,3-Dibrompropan über zwei Stunden unter kräftigem Rühren getropft. Nach erfolgter Zugabe wird eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Man löst die Suspension in 400 ml Wasser und 100 ml Natronlauge. Die Lösung wird dreimal mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird entfernt. Fraktionierte Vakuumdestillation (90 °C, $4,7 \cdot 10^{-2}$ mbar) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 10,6 g (0,0490 mol), 17,9 % der Theorie (bzgl. 1,3-Dibrompropan).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 30,3 (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 45,3 (4C, CH_3), 47,2 (2C), 48,2 (2C), 58,9 (2C).

5.4.7 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin



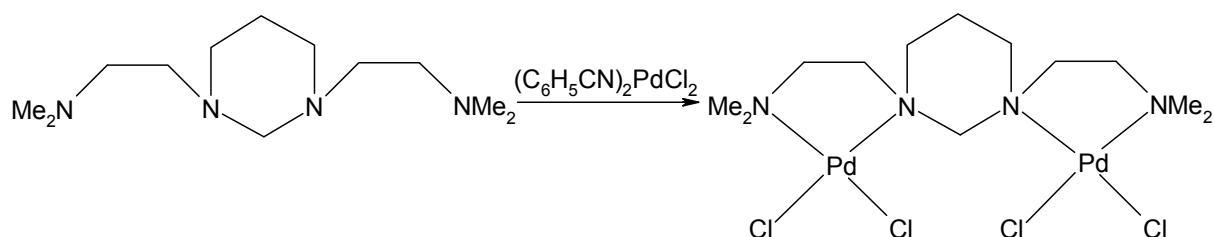
Ausgangsstoffe: 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-propan aus 5.4.6, Formaldehyd, Chloroform, Wasser.

Durchführung: 10,6 g (0,0490 mol) 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-propan wird in 15 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird im Wasserbad gekühlt und es werden langsam 4,5 ml (0,053 mol) Formaldehyd zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird 30 Minuten gerührt. Die Lösung wird dreimal mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es verbleibt eine hellgelbe, leicht viskose Flüssigkeit. Die Vakuumdestillation (74 °C, $1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 9,6 g (0,042 mol); 85,7 % der Theorie (bzgl. 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-propan).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 23,5 (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 46,2 (4C, CH_3), 53,1 (2C), 53,5 (2C), 57,8 (2C), 77,0 (1C, NCH_2N).

5.4.8 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)



Ausgangsstoffe: 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin aus 5.4.7, *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II) aus 5.4.5, Acetonitril, Dichlormethan.

Durchführung: In einem 1-l-Rundkolben wird bei Raumtemperatur 5,00 g (13,2 mmol) *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II) in 250 ml Dichlormethan und 250 ml Acetonitril gelöst. Man tropft unter Rühren eine Lösung von 1,5 g (6,6 mmol) 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin in 100 ml Dichlormethan über 10 Minuten hinzu. Nachdem zweistündigem Rühren wird der gelbe Feststoff filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

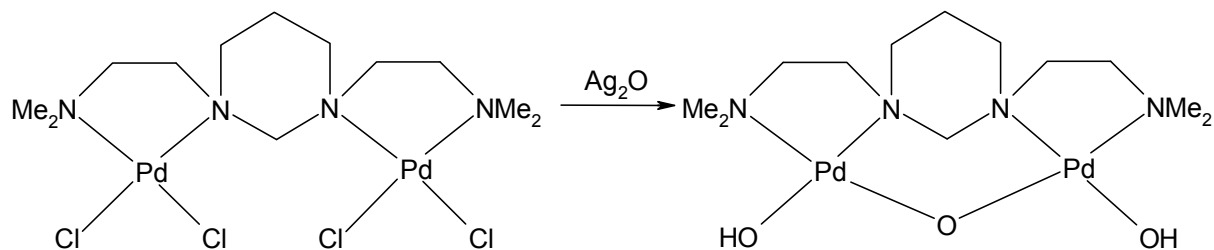
Ausbeute: 3,50 g (6,00 mmol), 90,9 % der Theorie.

Analytik:

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pd}_2$ (583,03 g/mol)

Ber.	C 24,72	H 4,84	N 9,62	Cl 24,32
Gef.	C 24,74	H 4,48	N 9,62	Cl 24,74

5.4.9 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II)



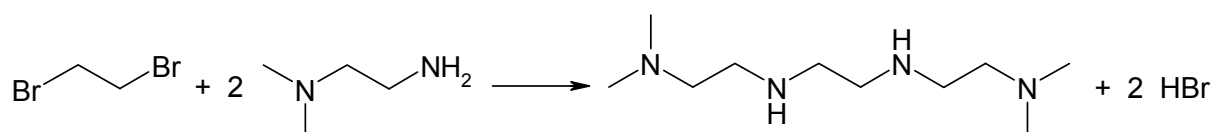
Ausgangsstoffe: Tetrachloro-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) aus 5.4.8, Silber(I)-oxid, Wasser.

Durchführung: 3,50 g (6,00 mmol) Tetrachloro-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) wird mit 2,90 g (12,5 mmol) Silber(I)-oxid 15 Minuten unter Schutzgas und Lichtausschluss in 30 ml Wasser suspendiert. Danach wird unter Schutzgas gefruchtet und man erhält eine gelbe Lösung.

Eigenschaften: Die gelbe Lösung reagiert alkalisch (pH 11) und ist unter Schutzgas und Lichtausschluss bei 4 °C mehrere Monate stabil.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (H_2O): $\delta = 20,1$ (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $49,0$ (2C, CH_3), $50,9$ (2C, CH_3), $57,3$ (2C), $60,0$ (2C), $60,4$ (2C), $80,7$ (1C, NCH_2N).

5.4.10 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,2-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-ethan



Ausgangsstoffe: 1,2-Dibromethan, 2-*N,N*-Dimethylethylamin, Chloroform, Natriumsulfat, Natronlauge, Wasser.

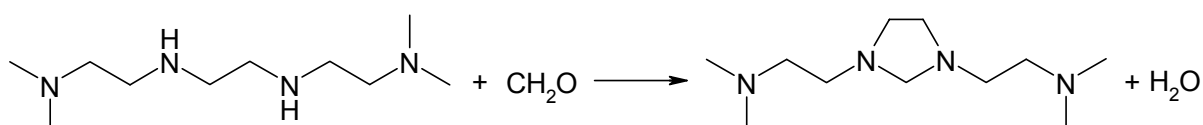
Durchführung: 247 ml (200 g, 2,27 mol) 2-*N,N*-Dimethylethylamin wird in einem 500-ml-Rundkolben vorgelegt und 46,0 ml (100 g, 0,533 mol) 1,2-Dibromethan innerhalb von drei Stunden über einen Tropftrichter hinzugefügt. Wegen der exothermen Reaktion wird zur Kühlung ein Wasserbad unter den Kolben gestellt und kräftig gerührt. Beim Zutropfen entsteht ein weißer Niederschlag. Nach Beendigung des Zutropfens wird die Mischung noch für ca. 30 Minuten auf 90 °C erhitzt. Anschließend wird der ausgefallene Niederschlag mit etwa 200 ml Natronlauge wieder in Lösung gebracht, und die Wasserphase dreimal mit 200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Phasen werden über Natriumsul-

fat getrocknet und das Chloroform im Rotationsverdampfer entfernt. Fraktionierte Vakuumdestillation (70 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ergibt als Produkt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 5,18 g (0,0256 mol), 4,80 % der Theorie (bzgl. 1,2-Dibromethan).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 45,2 (4C, CH_3), 47,1 (2C), 49,3 (2C), 58,9 (2C).

5.4.11 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin



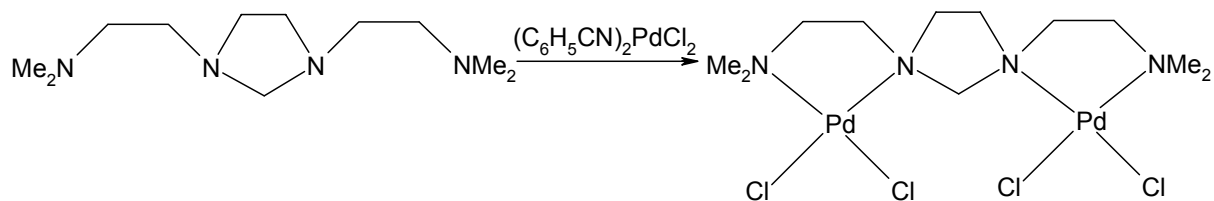
Ausgangsstoffe: 1,2-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-ethan aus 5.4.11, Formaldehydlösung, Chloroform, Natriumsulfat.

Durchführung: 3,50 g (17,3 mmol) 1,2-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-ethan wird in 10 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wird portionsweise 1,50 ml (17,8 mol) Formaldehydlösung zuge tropft. Nach erfolgter Zugabe wird weitere 30 Minuten gerührt und die Lösung dreimal mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Es verbleibt eine hellgelbe viskose Flüssigkeit. Die Vakuumdestillation (87 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 3,20 g (14,9 mmol); 86,1 % der Theorie (bzgl. 1,2-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-ethan).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 46,2 (4C, CH_3), 53,1 (2C), 54,1 (2C), 59,1 (2C), 77,5 (1C, NCH_2N).

5.4.12 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II)

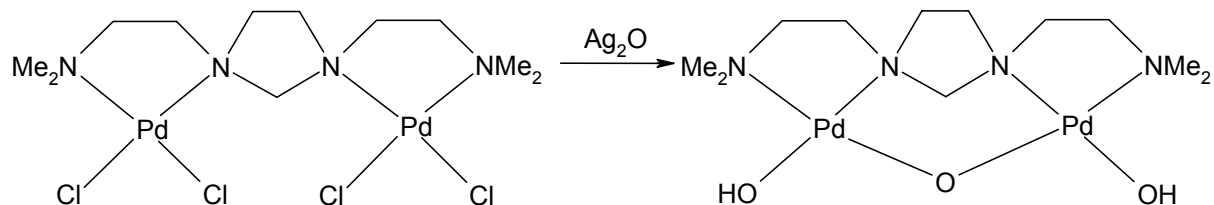


Ausgangsstoffe: 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin aus 5.4.11, *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II) aus 5.4.5, Acetonitril, Dichlormethan.

Durchführung: In einem 1-l-Rundkolben wird bei Raumtemperatur 3,80 g (10,0 mmol) *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II) in 200 ml Dichlormethan und 200 ml Acetonitril gelöst. Man tropft unter Rühren eine Lösung von 1,10 g (5,13 mmol) 1,3-Bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin in 20 ml Dichlormethan über 10 Minuten hinzu. Nach zweistündigem Rühren wird der gelbe Feststoff filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,10 g (1,93 mmol), 38,6 % der Theorie.

5.4.13 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II)

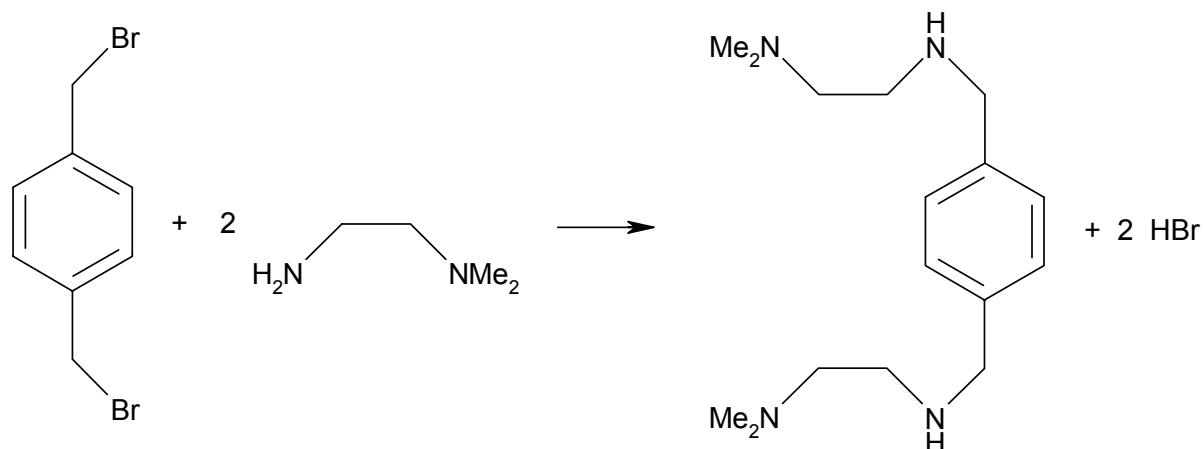


Ausgangsstoffe: Tetrachloro-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II) aus 5.4.12, Silber(I)-oxid, Wasser.

Durchführung: 1,0 g (1,8 mmol) Tetrachloro-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II) wird mit 0,9 g (3,9 mmol) Silber(I)-oxid 15 Minuten unter Schutzgas und Lichtausschluss in 9 ml Wasser suspendiert. Danach wird unter Schutzgas filtriert und man erhält eine gelbe Lösung.

Eigenschaften: Die gelbe Lösung reagiert alkalisch (pH 11) und ist unter Schutzgas und Lichtausschluss bei 4 °C mehrere Monate stabil.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (H_2O): δ = 49,4 (2C, CH_3), 50,8 (2C, CH_3), 57,7 (2C), 58,2 (2C), 63,0 (2C), 82,9 (1C, NCH_2N).

5.4.14 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol

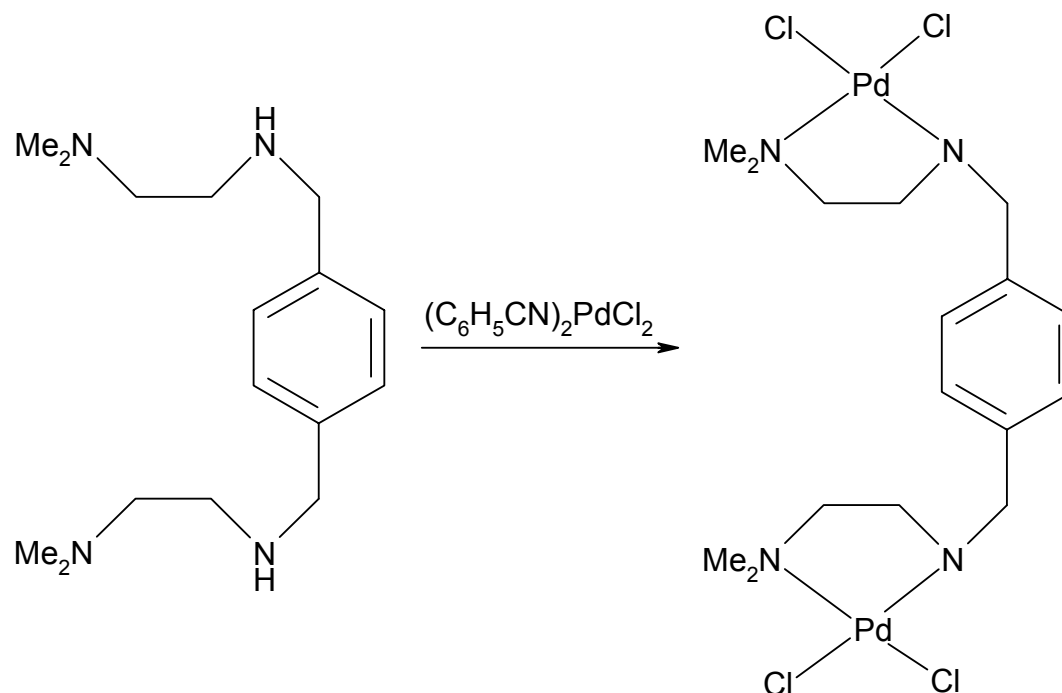
Ausgangsstoffe: α,α' -Dibrom-*p*-xylol, 2-*N,N*-Dimethylaminoethylamin, Natronlauge, Natriumsulfat, Chloroform.

Durchführung: Zu 16,7 g (0,189 mol) 2-*N,N*-Dimethylaminoethylamin wird unter Rühren und Kühlen mit dem Wasserbad über zwei Stunden portionsweise 10 g (0,038 mol) α,α' -Dibrom-*p*-xylol hinzugegeben. Man erhitzt eine Stunde auf 100 °C und nimmt die Suspension mit 300 ml Natronlauge auf. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat dreimal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Zweistündiges Trocknen im Hochvakuum liefert das Produkt als gelbes Öl.

Ausbeute: 3,2 g (0,011 mol), 28,9 % der Theorie (bzgl. α,α' -Dibrom-*p*-xylol).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 45,4 (4C, CH_3), 46,4 (2C), 53,8 (2C), 59,0 (2C), 128,2 (4C, CH-Atome des Aromaten), 139,1 (2C, C_q -Atome des Aromaten).

5.4.15 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol-dipalladium(II)

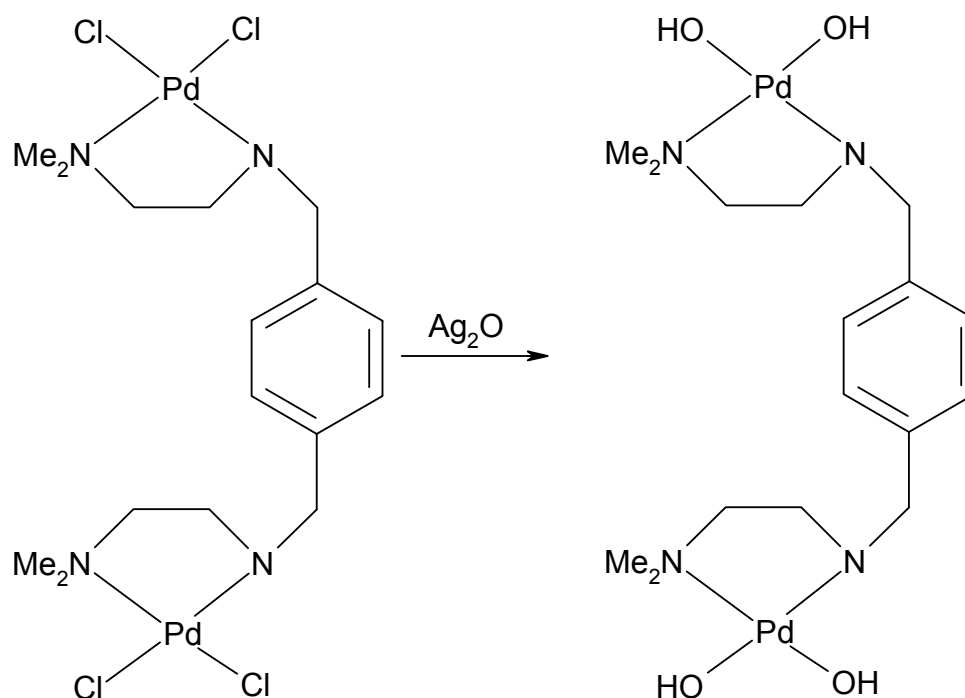


Ausgangsstoffe: *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol aus 5.4.14, *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II) aus 5.4.5, Acetonitril, Dichlormethan.

Durchführung: 7,70 g (20,0 mmol) *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II) wird in 650 ml Acetonitril und 200 ml Dichlormethan gelöst. 2,79 g (10,0 mmol) *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und zu der Lösung des Palladiumkomplexes getropft. Es fällt ein oranger Niederschlag aus. Man rührt für zwei Stunden bei Raumtemperatur und filtriert anschließend den Niederschlag. Nach Trocknung im Hochvakuum ergibt sich ein orangegelber Feststoff.

Ausbeute: 4,80 g (7,58 mmol), 75,8 % der Theorie.

5.4.16 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Tetrahydroxy-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol-dipalladium(II)



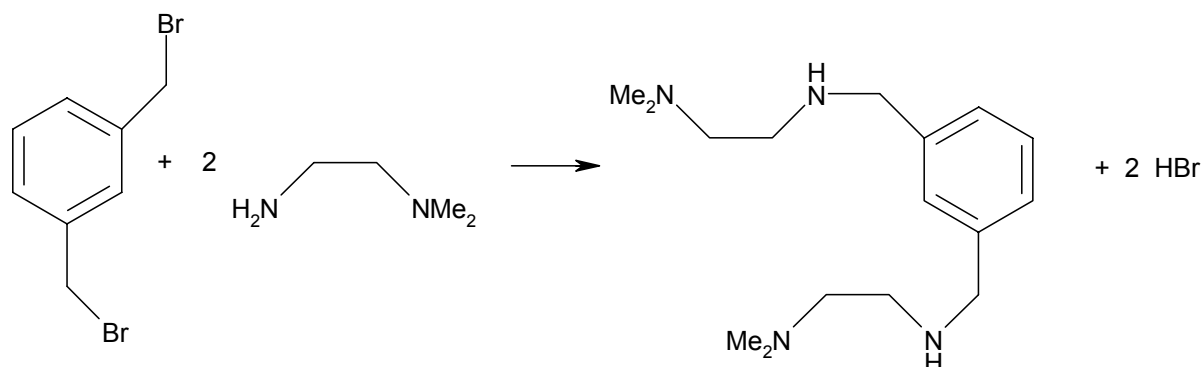
Ausgangsstoffe: Tetrachloro-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol-dipalladium(II) aus 5.4.15, Silber(I)-oxid, Wasser.

Durchführung: 4,80 g (7,58 mmol) Tetrachloro-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol-dipalladium(II) wird mit 3,70 g (16,0 mmol) Silber(I)-oxid in 38 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wird 15 Minuten bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt, so dass kein gelber Feststoff mehr zu erkennen ist. Man filtriert unter Schutzgas und erhält so eine 0,2 M orangebraune Lösung.

Eigenschaften: Die orangebraune Lösung reagiert alkalisch (pH 11) und wird unter Schutzgas und Lichtausschluß bei 4 °C nach einigen Tagen langsam dunkler.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (H_2O): δ = 48,6 (2C, CH_3), 49,3 (2C, CH_3), 50,9 (2C), 55,0 (2C), 64,1 (2C, Aryl- CH_2N), 131,3 (4C, CH-Atome des Aromaten), 135,7 (2C, C_q -Atome des Aromaten).

5.4.17 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol



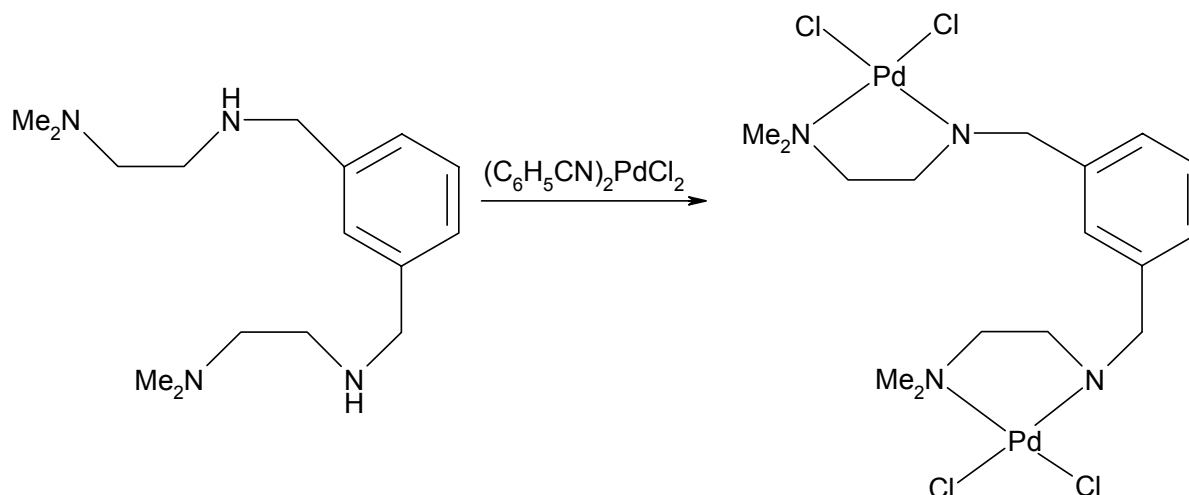
Ausgangsstoffe: α,α' -Dibrom-*m*-xylol, 2-*N,N*-Dimethylaminoethylamin, Natronlauge, Natriumsulfat, Chloroform.

Durchführung: Die Synthese erfolgt analog zur der unter 5.4.14 beschriebenen Synthese mit dem *p*-Xylol-Liganden. Es wird als einziger Unterschied α,α' -Dibrom-*m*-xylol statt α,α' -Dibrom-*p*-xylol zugegeben. Die eingesetzten Mengen bleiben gleich. Man erhält auch hier ein gelbes Öl.

Ausbeute: 1,76 g (6,32 mmol), 16,6 % der Theorie (bzgl. α,α' -Dibrom-*m*-xylol).

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ = 45,5 (4C, CH_3), 46,7 (2C), 54,0 (2C), 59,0 (2C), 126,7, 127,9, 128,4 (insgesamt 4C, CH-Atome des Aromaten), 140,7 (2C, C_q -Atome des Aromaten).

5.4.18 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Tetrachloro-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol-dipalladium(II)

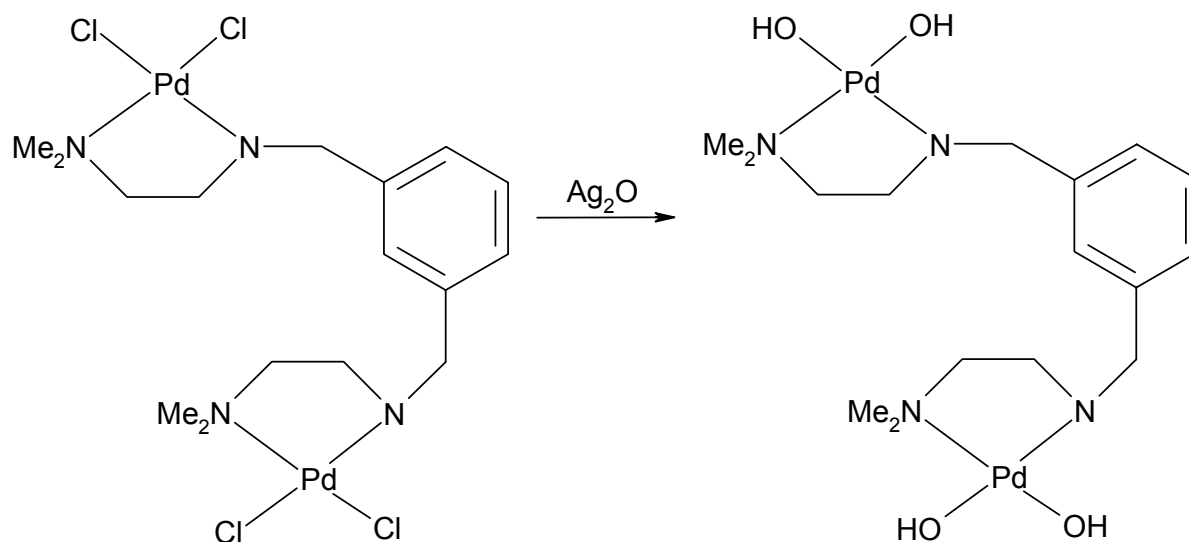


Ausgangsstoffe: *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol aus 5.4.17, *trans*-Bis(benzonitril)-dichloro-palladium(II) aus 5.4.5, Acetonitril, Dichlormethan.

Durchführung: Die Durchführung der Synthese ist analog der unter 5.4.15 beschriebenen Synthese für die *p*-Xylol-Verbindung. Die eingesetzten Mengen sind gleich nur wird hier *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol umgesetzt. Man erhält wieder einen orangegelben Feststoff.

Ausbeute: 4,20 g (6,63 mmol), 66,3 % der Theorie.

5.4.19 Arbeitsvorschrift zur Herstellung einer 0,2 M wässrigen Lösung von Tetrahydro-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol-dipalladium(II)



Ausgangsstoffe: Tetrachloro-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol-dipalladium(II) aus 5.4.18, Silber(I)-oxid, Wasser.

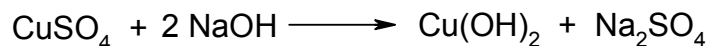
Durchführung: Die Durchführung der Synthese ist analog der unter 5.4.16 beschriebenen Synthese für die *p*-Xylol-Verbindung. Die eingesetzten Mengen sind gleich nur wird hier Tetrachloro-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol-dipalladium(II) umgesetzt. Man erhält wieder eine 0,2 M orangebraune Lösung.

Eigenschaften: Die orangebraune Lösung reagiert alkalisch (pH 11) und wird unter Schutzgas und Lichtausschluß bei 4 °C nach einigen Tagen langsam dunkler.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (H_2O): δ = 48,1 (2C, CH_3), 48,8 (2C, CH_3), 50,5 (2C), 54,6 (2C), 63,6 (2C, Aryl- CH_2N), 129,7–135,5 (insgesamt 6C, C_q -Atome des Aromaten).

5.4.20 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Kupfer(II)-hydroxid

Literatur: G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1962**, 893f.



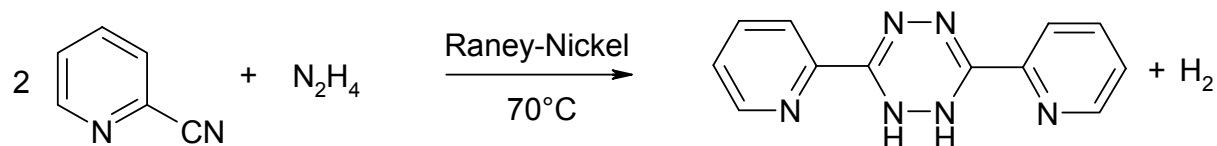
Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, Natriumhydroxid, Ammoniak, Wasser, Aceton.

Durchführung: 50,0 g (0,200 mol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat wird in 400 ml Wasser gelöst und anschließend 33,0 ml Ammoniak dazugegeben. Man lässt den entstandenen Niederschlag absitzen und dekantiert die überstehende, blaue Flüssigkeit ab. Dann fügt man wieder unter Rühren 400 ml Wasser hinzu und dekantiert vom Niederschlag ab. Dies wiederholt man noch vier Mal und schlämmt den verbleibenden Niederschlag in 300 ml Wasser auf, kühlt auf 10 °C und versetzt diese Mischung dann bei dieser Temperatur mit einer Lösung aus 40,0 g (1,00 mmol) NaOH in 160 ml H₂O. Es wird dabei darauf geachtet, dass die Temperatur 20 °C nicht übersteigt. Bei dieser Prozedur hellt sich der dunkelblaue Niederschlag etwas auf. Es wird wieder mehrere Male die überstehende Lösung abdekantiert und der Niederschlag neu mit Wasser aufgeschlämmt, bis kein Sulfat mehr nachzuweisen ist. Danach filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und Aceton und trocknet im Hochvakuum zwei Tage bei 50 °C. Nach einem Tag wird dabei das Kupferhydroxid im Mörser zerkleinert.

Ausbeute: 17,1 g (0,175 mol), 87,5 % der Theorie.

5.4.21 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin

Literatur: F. Dallacker, *Mh. Chem.* **1960**, 91, 294–304.



Ausgangsstoffe: 2-Cyanopyridin, Hydrazin, Salzsäure, Raney-Nickel.

Durchführung: 31,2 g (0,300 mol) 2-Cyanopyridin wird in einem 1-l-Dreihalskolben vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird dazu 200 ml Hydrazin getropft. Danach wird dazu unter Rühren 25,0 ml (0,300 mol) Salzsäure zugetropft. Zu der sich erwärmenden Lösung werden einige Tropfen Raney-Nickel gegeben. Es wird auf 75 °C erhitzt. Nach 15 Minuten bei dieser

Temperatur bildet sich ein hellroter Schaum. Es wird 45 Minuten bei 75 °C gerührt, wobei ein grüner Feststoff ausfällt. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 500 ml Eiswasser zugegeben und es wird mehrere Minuten gerührt. Der entstandene Feststoff wird über eine Porzellanfritte abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Als Rohprodukt erhält man einen grünen Feststoff. Dieser wird aus 1,5 l Isopropanol umkristallisiert. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und an der Vakuumpumpe getrocknet.

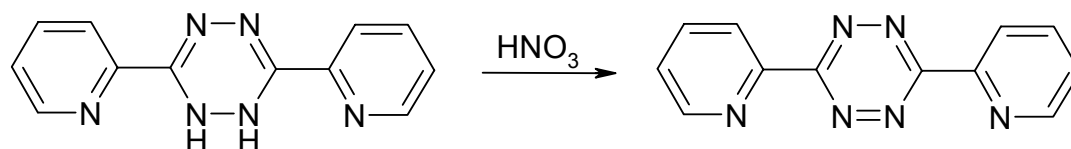
Eigenschaften: Die Farbe variiert in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad von hellgelb bis orange.

Ausbeute: 30,0 g (0,126 mol), 84,0 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (d_6 -DMSO): δ = 120,4 (2C, CH), 124,6 (2C, CH), 136,6 (2C, CH), 145,3 (2C, C_q), 146,3 (2C, C_q), 147,7 (2C, CH); ^1H NMR (d_6 -DMSO): δ = 7,51 (m, 2H), 7,93 (m, zweimal 2H), 8,61 (m, 2H), 8,95 (s, 2H, NH).

5.4.22 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin

Literatur: F. Dallacker, *Mh. Chem.* **1960**, 91, 294–304.



Ausgangsstoffe: Salpetersäure, 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin aus 5.4.21, Eisessig, Pyridin, Wasser.

Durchführung: 30,0 g (0,126 mol) 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin wird unter Rühren bei Raumtemperatur in 600 ml Eisessig gelöst. Innerhalb von 30 Minuten wird dazu 120 ml (0,600 mol) auf 5 mol/l verdünnte Salpetersäure getropft. Die zuvor dunkelgrüne Lösung färbt sich dabei dunkelrot und nach ca. fünf Minuten ist ein ausfallender Feststoff zu erkennen. Die Suspension wird weitere 60 Minuten gerührt und zwei Stunden auf 4 °C abgekühlt. Der hellrote Feststoff wird filtriert und aus 100 ml Pyridin umkristallisiert, um die freie Base zu erhalten. Die auskristallisierten violetten Kristalle werden filtriert und es wird mit kaltem Wasser gewaschen bis keine farblosen Kristalle, bestehend aus Pyridiniumacetat, mehr zu erkennen sind. Das Produkt wird einen Tag bei 40 °C am Hochvakuum getrocknet.

Bemerkungen: Die Ausbeute hängt erheblich von der Reinheit des 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazins ab. Zudem sollte die Salpetersäure keinesfalls mehr als 5 M sein, da sonst Zersetzung stattfindet. Die Ausbeute schwankt demnach zwischen 50–90 %.

Eigenschaften: Das Produkt besteht aus rotvioletten plättchenförmigen Kristallen, die in Wasser sehr schlecht löslich sind.

Ausbeute: 16,0 g (67,8 mmol), 53,8 % der Theorie

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 124,3$ (2C, CH), 126,4 (2C, CH), 137,3 (2C, CH), 149,8 (2C, C_q), 150,8 (2C, CH), 163,6 (2C, C_q); ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7,53$ (m, 2H), 7,96 (m, 2H), 8,69 (m, 2H), 8,93 (m, 2H).

5.4.23 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin

Literatur: W. A. Butte, F. H. Case, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4690-4692.



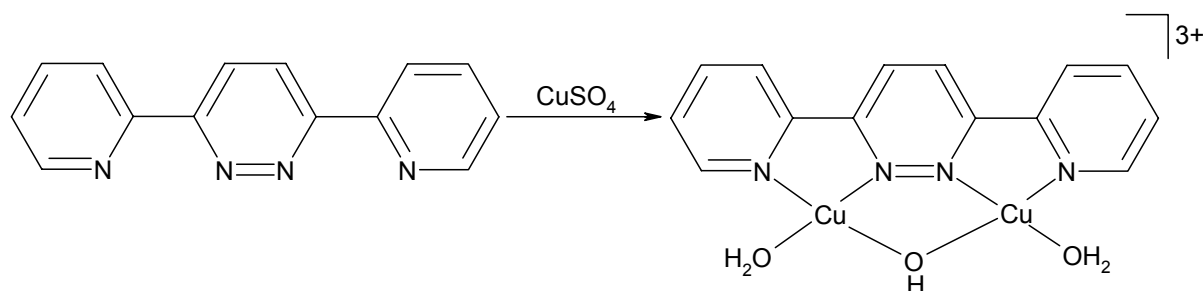
Ausgangsstoffe: 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin aus 5.4.22, Acetylen, Dimethylformamid.

Durchführung: In einer Gaseinleitungsapparatur mit einem 500-ml-Dreihalskolben wird bei Raumtemperatur 7,86 g (33,0 mmol) 3,6-Di(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin in 200 ml DMF gelöst. Durch die Apparatur wird Stickstoff geleitet und die Lösung wird unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Daraufhin wird unter kräftigem Rühren so lange langsam Acetylen eingeleitet, bis die tiefrote Färbung des Tetrazins verschwunden ist. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet und die Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Es verbleibt ein weißer Feststoff, der keiner weiteren Aufarbeitung bedarf.

Eigenschaften: Das Produkt ist wasserunlöslich.

Ausbeute: 7,70 g (32,9 mmol), 99,7 % der Theorie.

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 121,5$ (2C, CH), 124,6 (2C, CH), 125,0 (2C, CH), 137,0 (2C, CH), 149,3 (2C, CH), 153,3 (2C, C_q), 158,0 (2C, C_q); ^1H NMR ($\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 7,38$ (m, 2H), 7,87 (m, 2H), 8,66 (m, 2H), 8,72 (m, zweimal 2H).

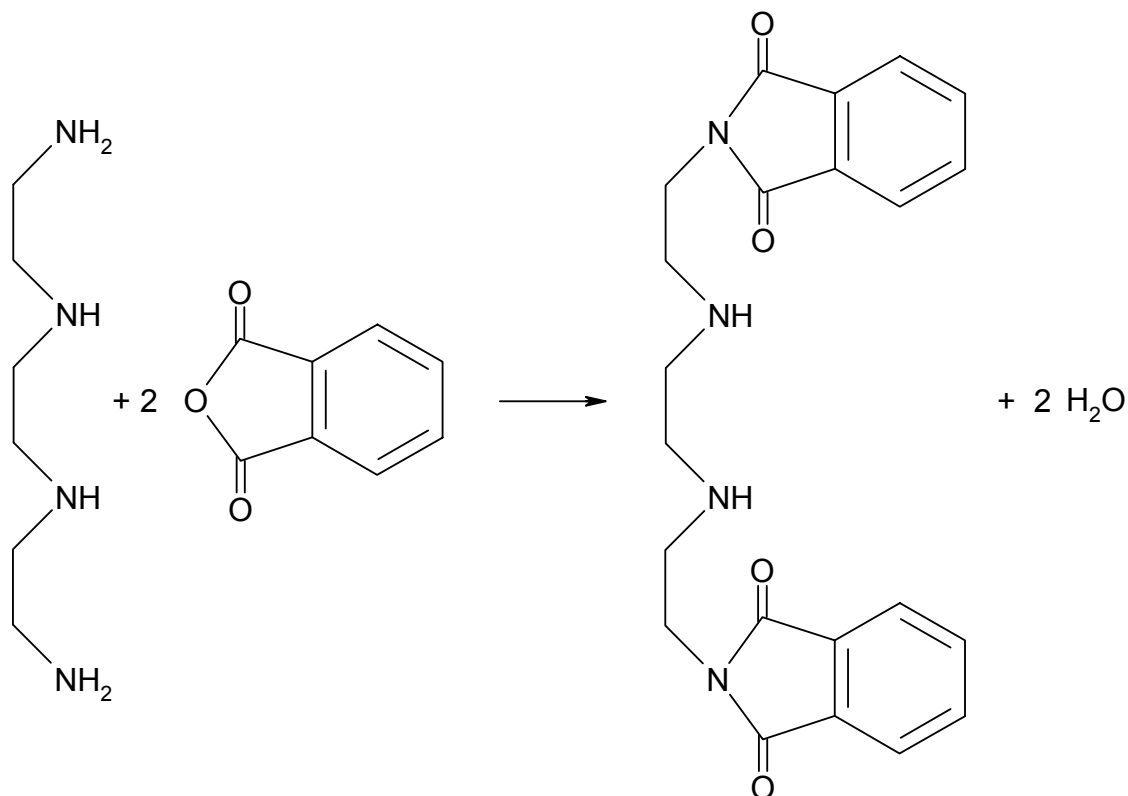
5.4.24 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Diaqua- μ -hydroxy-[3,6-bis(2'-pyridyl)-pyridazin]-dikupfer(II)-hydrogensulfat-sulfat

Ausgangsstoffe: Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, 3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin aus 5.4.23, Aceton, Wasser.

Durchführung: Eine Lösung von 234 mg (1,00 mmol) 3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin in 25 ml Aceton wird zu einer Lösung von 500 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat in 10 ml Wasser gegeben. Nach 10 Sekunden fällt bei kräftigem Rühren ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Man rührt noch weitere fünf Minuten und filtriert den Niederschlag.

Eigenschaften: Das Produkt ist ein dunkelgrüner Niederschlag und wasserlöslich.

Ausbeute: 499 mg (0,822 mmol), 82,2 % der Theorie.

5.4.25 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,4,7,10-Tetraaza-1,10-diphthalimid-decan

Ausgangsstoffe: Phthalsäureanhydrid, Triethylentetraamin, Isopropanol.

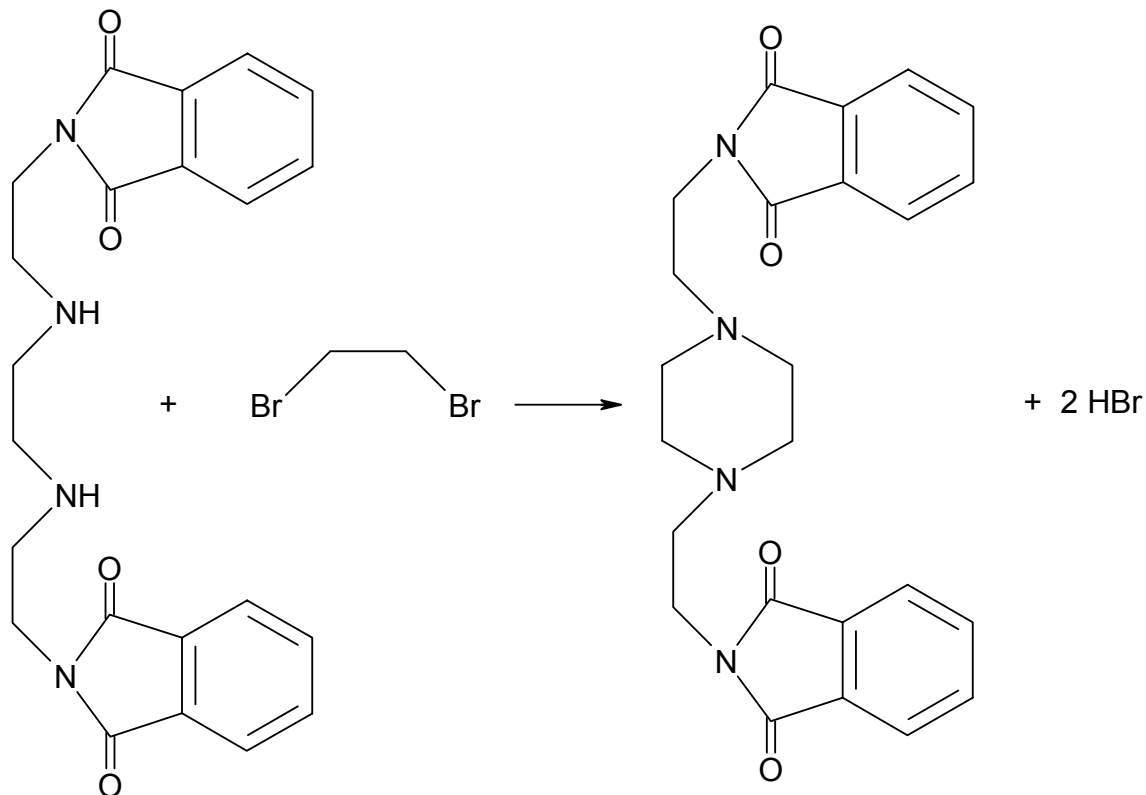
Durchführung: 90,0 g (0,608 mol) Phthalsäureanhydrid und 60,0 g (0,287 mol) Triethylentetraamin werden in einen 2 l Rundkolben mit Rückflusskühler gegeben und auf 195 °C erhitzt. Sobald sich Wasserdampf entwickelt wird der Kühler entfernt, so dass das Wasser entweichen kann. Hierbei wird die Mischung rötlich braun. Wenn keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist, wird der Kühler wieder aufgesetzt und vorsichtig 1 l Isopropanol zu der Mischung gegeben, wobei darauf geachtet werden sollte, dass das Isopropanol immer am Sieden gehalten wird. Nach dem Lösen des Produkts wird die Lösung bei 4 °C im Kühlschrank abgekühlt. Danach wird das Produkt rasch filtriert und zehn Stunden bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 47,9 g (0,118 mol), 41,1 % der Theorie.

Eigenschaften: Das Produkt ist sehr hygroskopisch und darf nur kurze Zeit an der Luft bleiben, da es sonst zu einer zähen, klebrigen Masse wird.

5.4.26 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,4-Bis(2'-N-aminoethylphthalimid)-piperazin

Literatur: E. V. Ganin, V. F. Makarov, V. I. Nikitin, *Zh. Org. Khim* **1987**, 23, 370–372.

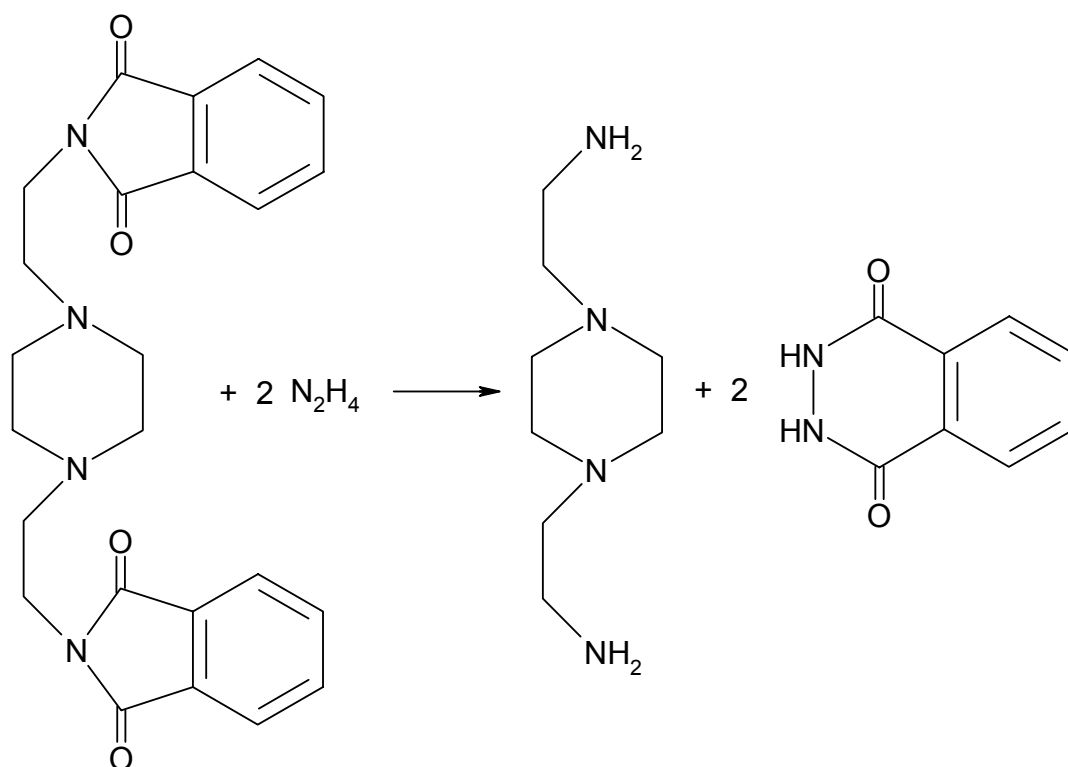


Ausgangsstoffe: 1,4,7,10-Tetraaza-1,10-diphthalimid-decan aus 5.4.25, 1,2-Dibromethan, Wasser.

Durchführung: 47,9 g (0,118 mol) 1,4,7,10-Tetraaza-1,10-diphthalimid-decan wird mit 103 ml (225 g, 1,20 mol) 1,2-Dibromethan versetzt und diese Suspension dann eine Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wird das überschüssige Dibromethan abdestilliert. Der zurückbleibende hellbraune Feststoff wird in Wasser aufgenommen, filtriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet. Man erhält einen hellbraunen Feststoff.

Ausbeute: 26,8 g (62,0 mmol), 52,5 % der Theorie.

5.4.27 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin



Ausgangsstoffe: 1,4-Bis(2'-*N*-aminoethylphthalimid)-piperazin aus 5.4.26, Methanol, Hydrazinlösung, Chloroform, Natriumsulfat.

Durchführung: 26,8 g (62,0 mmol) 1,4-Bis(2'-*N*-aminoethylphthalimid)-piperazin wird in 100 ml Methanol suspendiert und mit 9,70 ml (9,79 g, 0,211 mol) Hydrazinlösung versetzt. Die Suspension wird dann für eine Stunde auf 80 °C erhitzt und anschließend das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Chloroform aufgenommen und filtriert. Die Chloroform-Phase wird in einen Scheidetrichter überführt und dort vom Rest der wässrigen Hydrazin-Phase abgetrennt. Die Chloroform-Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Chloroform entfernt.

Ausbeute: 4,86 g (28,2 mmol), 45,5 %

Analytik: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (H_2O): δ = 38,7 (2C, CNH_2), 53,3 (4C, C-Piperazin-Ring), 59,9 (2C, C-NCC).

5.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

5.5.1 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{Xylt1,2,3,4H}_4)] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (1)

Ausgangsstoffe: Xylit, 0,20 M Pd-en, Aceton, Wasser.

Durchführung: 61 mg (0,40 mmol) Xylit wird unter Schutzgas in 5,0 ml 0,20 M (1,0 mmol) Pd-en gelöst und 24 Stunden bei 4 °C gerührt. Durch Diffusion einer Aceton/Wasser-Mischung im Verhältnis 4:1 bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach zwei Monaten Kristalle von **1**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\text{rac-}\beta\text{-Manp1,2,3,4H}_4)] \cdot 9,4 \text{ H}_2\text{O}$ (2)

Ausgangsstoffe: D-Mannose, L-Mannose, 0,20 M Pd-en, Aceton.

Durchführung: 25 mg (0,14 mmol) D-Mannose und 25 mg (0,14 mmol) L-Mannose werden unter Schutzgas in 5,0 ml 0,20 M (1,0 mmol) Pd-en gelöst und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach drei Tagen Kristalle von **2**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind. Bei Raumtemperatur beobachtet man nach einigen Minuten eine Schwarzfärbung.

5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Arap1,2,3,4H}_4)] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (3)

Ausgangsstoffe: D-Arabinose, 0,80 M Pd-en, Aceton.

Durchführung: 86 mg (0,57 mmol) D-Arabinose wird unter Schutzgas in 2,5 ml 0,80 M (2,0 mmol) Pd-en gelöst und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach drei Tagen Kristalle von **3**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind. Bei Raumtemperatur beobachtet man nach einigen Minuten eine Schwarzfärbung.

5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Ribp1,2,3,4H}_4)] \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ (4)

Ausgangsstoffe: D-Ribose, 0,30 M Pd-en, Aceton.

Durchführung: 72 mg (0,48 mmol) D-Ribose wird unter Schutzgas in 4,0 ml 0,30 M (1,2 mmol) Pd-en gelöst und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Durch Diffusion von überschichtetem Aceton bei 4 °C entstehen nach fünf Tagen Kristalle von **4**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind. Bei Raumtemperatur beobachtet man nach einigen Minuten eine Schwarzfärbung.

5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2,3,4H}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (5)

Ausgangsstoffe: D-Glucose-Monohydrat, 0,30 M Pd-en, Aceton.

Durchführung: 95 mg (0,48 mmol) D-Glucose-Monohydrat wird unter Schutzgas in 4,0 ml 0,30 M (1,2 mmol) Pd-en gelöst und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Durch Diffusion Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach drei Tagen Kristalle von **5**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe, sehr kleine und verwachsene Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind. Bei Raumtemperatur beobachtet man nach einigen Minuten eine Schwarzfärbung.

5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp1,3,5,6H}_4)] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (6)

Ausgangsstoffe: D-Galactose, 0,500 M Pd-en, Aceton, Ethanol.

Durchführung: 108 mg (0,600 mmol) D-Galactose wird unter Schutzgas in 3,00 ml 0,500 M (1,50 mmol) Pd-en gelöst und eine Stunde bei 4 °C gerührt. Die Lösung wird bei 0 °C mit Aceton gesättigt und durch Diffusion von überschichtetem Ethanol bei 4 °C entstehen nach drei Tagen Kristalle von **6**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallstäbchen, die an der Luft stabil sind. Bei Raumtemperatur beobachtet man nach einigen Minuten eine Schwarzfärbung.

5.5.7 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (7)

Ausgangsstoffe: Erythrit, 0,10 M Pd-NH₃, Aceton, Wasser.

Durchführung: 41 mg (0,33 mmol) Erythrit wird unter Schutzgas in 10 ml 0,10 M (1,0 mmol) Pd-NH₃ gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Diffusion eines Aceton/Wasser-Gemisches (1:1) bei Raumtemperatur aus der Gasphase entstehen nach einem Tag Kristalle von **7**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{MeNH}_2)_2(\text{Me}(\text{CMe}_2)\text{N})_2\text{Pd}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (8)

Ausgangsstoffe: Dulcit, 0,30 M Pd-NH₃, Aceton.

Durchführung: 47 mg (0,26 mmol) Dulcit wird unter Schutzgas in 3,0 ml 0,30 M (0,90 mmol) Pd-MeNH₂ gelöst und eine Stunde bei 4 °C gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach drei Tagen Kristalle von **8**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallblöcke, die an der Luft stabil sind.

5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{NH}_3)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)] \cdot 12,5 \text{H}_2\text{O}$ (9)

Ausgangsstoffe: α -Cyclodextrin, 0,200 M Pd-NH₃, Aceton.

Durchführung: 162 mg (0,167 mmol) α -Cyclodextrin wird unter Schutzgas in 5,00 ml 0,200 M (1,00 mmol) Pd-NH₃ gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Diffusion von Aceton aus der Gasphase entstehen nach zwei Tagen Kristalle von **9**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(i\text{PrNH}_2)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (10)

Ausgangsstoffe: α -Cyclodextrin, 0,200 M Pd-*i*PrNH₂, Aceton.

Durchführung: 162 mg (0,167 mmol) α -Cyclodextrin wird unter Schutzgas in 5,00 ml 0,200 M (1,00 mmol) Pd-*i*PrNH₂ gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach zwei Tagen Kristalle von **10**.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(i\text{PrNH}_2)_8\text{Pd}_4(\gamma\text{-CDH}_8)] \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ (11)

Ausgangsstoffe: γ -Cyclodextrin, 0,600 M Pd-*i*PrNH₂, Aceton.

Durchführung: 519 mg (0,400 mmol) γ -Cyclodextrin wird unter Schutzgas in 4,00 ml 0,600 M (2,40 mmol) Pd-*i*PrNH₂ gelöst und zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach einer Woche Kristalle von **11**.

Eigenschaften: Es handelt sich um wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{28})_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (12)

Ausgangsstoffe: Dulcit, 0,20 M wässrige Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II), Aceton, Lithiumchlorid, Wasser.

Durchführung: 73 mg (0,40 mmol) Dulcit und 25 mg (0,59 mmol) Lithiumchlorid werden unter Schutzgas in 3,0 ml einer 0,20 M (0,60 mmol) wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) gelöst und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch Diffusion eines Aceton/Wasser-Gemisches (5:1) bei Raumtemperatur aus der Gasphase entstehen nach einer Woche Kristalle von **12**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(C_{12}N_4H_{28})_2Pd_4(Gal1AH_6)] \cdot 2 Cl \cdot 16 H_2O$ (13)

Ausgangsstoffe: D-Galactose, 0,200 M wässrige Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II), Aceton, Lithiumchlorid.

Durchführung: 108 mg (0,600 mmol) D-Galactose und 25,0 mg (0,599 mmol) Lithiumchlorid werden unter Schutzgas in 3,00 ml einer 0,200 M (0,600 mmol) wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-hexahydropyrimidin-dipalladium(II) gelöst und zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach zwei Woche Kristalle von **13**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(C_{11}N_4H_{26})_2Pd_4(DulcH_6)] \cdot 2 Cl \cdot 16 H_2O$ (14)

Ausgangsstoffe: Dulcit, 0,20 M wässrige Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-imidazolidin-dipalladium(II), Aceton, Lithiumchlorid, Wasser.

Durchführung: 73 mg (0,40 mmol) Dulcit und 25 mg (0,60 mmol) Lithiumchlorid werden unter Schutzgas in 3,0 ml einer 0,20 M (0,60 mmol) wässrigen Lösung von Dihydroxy- μ -oxo-1,3-bis(2'-*N,N*-dimethylaminoethyl)-imidazolidin-dipalladium(II) gelöst und drei Wochen bei 4 °C gerührt. Durch Diffusion eines Aceton/Wasser-Gemisches bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach einer Woche Kristalle von **14**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Prismen, die an der Luft stabil sind.

5.5.15 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(C_{16}H_{30}N_4)Pd_2(EthgH_2)_2] \cdot 11 H_2O$ (15)

Ausgangsstoffe: Ethylenglykol, 0,10 M wässrige Lösung von Tetrahydroxy-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol-dipalladium(II), Aceton, 2-Propanol.

Durchführung: 50 mg (0,81 mmol) Ethylenglykol wird unter Schutzgas in 4,0 ml einer 0,10 M (0,40 mmol) wässrigen Lösung von Tetrahydroxy-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol-dipalladium(II) gelöst und 30 Minuten bei 4 °C gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entsteht nach einem Monat ein gelbes Öl. Dekan-

tiert man von diesem Öl und läßt in die Lösung 2-Propanol bei 4 °C aus der Gasphase eindiffundieren, so entstehen nach zwei Monaten Kristalle von **15**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Kristallblöcke, die an der Luft stabil sind.

5.5.16 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(C_{16}H_{30}N_4)_2Pd_4(Dulc2,3,4,5H_4)_2] \cdot 18 H_2O$ (16)

Ausgangsstoffe: Dulcit, 0,10 M wässrige Lösung von Tetrahydroxy-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol-dipalladium(II), 2-Propanol.

Durchführung: 27 mg (0,15 mmol) Dulcit wird unter Schutzgas in 3,0 ml einer 0,10 M (0,30 mmol) wässrigen Lösung von Tetrahydroxy-*N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*m*-xylol-dipalladium(II) gelöst und drei Stunden bei 4 °C gerührt. Durch Diffusion von 2-Propanol bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach zwei Wochen Kristalle von **16**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, gelbe Prismen, die an der Luft stabil sind.

5.5.17 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(en)_2Cu_2(Dulc2,3,4,5H_4)] \cdot 7 H_2O$ (17)

Ausgangsstoffe: Dulcit, Kupfer(II)-hydroxid, Ethylendiamin, Wasser, Aceton.

Durchführung: 182 mg (1,00 mmol) Dulcit und 195 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden fünf Minuten in 5 ml Wasser bei 4 °C suspendiert. Dazu gibt man 240 mg (3,99 mmol) Ethylendiamin und rührt weiter drei Stunden bei 4 °C. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach einer Woche Kristalle von **17**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, dunkelblaue Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.18 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (18)

Ausgangsstoffe: D-Lyxose, Kupfer(II)-hydroxid, Ethylendiamin, Natriumhydroxid, Wasser, Aceton.

Durchführung: 300 mg (2,00 mmol) D-Lyxose, 195 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid und 8,00 mg (0,200 mmol) Natriumhydroxid werden fünf Minuten in 5 ml Wasser bei 4 °C suspendiert. Dazu gibt man 240 mg (3,99 mmol) Ethylendiamin und rührt weiter drei Stunden bei 4 °C. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach einer Woche Kristalle von **18**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, dunkelblaue Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind.

5.5.19 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{NH}_3)_4\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (19)

Ausgangsstoffe: D-Lyxose, Kupfer(II)-hydroxid, Ammoniaklösung.

Durchführung: 450 mg (3,00 mmol) D-Lyxose und 195 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden in 5 ml Ammoniaklösung gelöst und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach einer Woche Kristalle von **19**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, dunkelblaue Kristallblöcke, die an der Luft stabil sind.

5.5.20 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(\text{en})_2\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2] \cdot 28,5 \text{ H}_2\text{O}$ (20)

Ausgangsstoffe: D-Mannose, Kupfer(II)-hydroxid, Ethylendiamin, Wasser, Aceton.

Durchführung: 360 mg (2,00 mmol) D-Mannose und 195 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden fünf Minuten in 5 ml Wasser bei 0 °C suspendiert. Dazu gibt man 240 mg (3,99 mmol) Ethylendiamin und rührt weiter eine Stunde bei 4 °C. Die Lösung wird mit Aceton bei 0 °C gesättigt. Durch Diffusion von überschichtetem Aceton bei 4 °C entsteht nach zwei Wochen ein dunkelblaues Öl. Man dekantiert vom Öl und läßt in diese Lösung wiederum Aceton bei 4 °C aus der Gasphase eindiffundieren. Nachdem diese Prozedur weitere drei Male durchgeführt worden ist, entsteht eine hellblaue Lösung. Läßt man in diese Lösung bei 4 °C Aceton eindiffundieren, so entstehen nach einem Monat Kristalle von **20**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, dunkelblaue Kristallplättchen, die an der Luft stabil sind und sich bei Raumtemperatur nach einigen Stunden rot färben.

5.5.21 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $\text{KNa}_3[\text{Cu}_5(\beta\text{-D-Manp1,2,3H-}_3)_2(\beta\text{-D-ManpH-}_4)_2] \cdot \text{D-Manp} \cdot 16,78 \text{ H}_2\text{O}$ (21)

Ausgangsstoffe: D-Mannose, Kupfer(II)-hydroxid, Kaliumhydroxid, Wasser, Aceton.

Durchführung: 480 mg (3,00 mmol) D-Mannose und 195 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden 15 Minuten in 7 ml Wasser bei 0 °C suspendiert. Man gibt portionsweise zu der gut gekühlten Lösung 112 mg (2,03 mmol) Kaliumhydroxid und rührt weitere zwei Stunden bei 0 °C. Die Suspension wird bei 0 °C zentrifugiert und Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase in die Lösung führt nach einer Woche zur Bildung von Kristallen von **21**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, hellblaue Kristallblöcke, die an der Luft stabil sind, sich bei Raumtemperatur aber schnell rot verfärben.

5.5.22 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H-}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H-}_3\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ (22)

Ausgangsstoffe: D-Ribose, Kupfer(II)-hydroxid, *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin, Wasser, Aceton.

Durchführung: 150 mg (1,00 mmol) D-Ribose und 98,0 mg (1,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden fünf Minuten in 5 ml Wasser bei 0 °C suspendiert. Dazu gibt man 208 mg (2,00 mmol) *N*-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin und rührt eine Stunden bei 0 °C. Durch Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase entstehen nach einer Woche Kristalle von **22**.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, dunkelblaue Kristallprismen, die an der Luft stabil sind, sich aber bei Raumtemperatur langsam rot färben.

5.5.23 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(C_{16}H_{30}N_4)_4Cu_{18}(XyltH-5)_6(Xylt1,2,3H-3)_2] \cdot 2 C_3H_6O \cdot 50 H_2O$ (23)

Ausgangsstoffe: Xylit, Kupfer(II)-hydroxid, *N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol, Wasser, Aceton.

Durchführung: 304 mg (2,00 mmol) Xylit und 195 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid werden fünf Minuten in 5 ml Wasser suspendiert. Dazu gibt man 278 mg (1,00 mmol) *N,N'*-bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol und rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur. Die Suspension wird zentrifugiert und durch Diffusion von Aceton bei Raumtemperatur in die Lösung entstehen nach zwei Wochen Kristalle von **23**.

Eigenschaften: Es handelt sich um kaum wasserlösliche, dunkelblaue Kristallblöcke, die an der Luft stabil sind.

5.5.24 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(C_{11}H_{24}N_4O_2)_2Cu_5(\alpha-D-Ribp1,2,3H-3)_2] \cdot 26 H_2O$ (24)

Ausgangsstoffe: D-Ribose, Kupfer(II)-hydroxid, *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol, Wasser, Aceton.

Durchführung: 150 mg (1,00 mmol) D-Ribose, 195 mg (2,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid und 278 mg (1,00 mmol) *N,N'*-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)- α,α' -diamino-*p*-xylol werden zwei Stunden bei 4 °C gerührt. Diffusion von Aceton bei 4 °C aus der Gasphase führt nach zwei Wochen zu einem blauen Öl. Dekantiert man von dem blauen Öl und lässt in diese Lösung Aceton aus der Gasphase bei 4 °C eindiffundieren, so entstehen nach zwei Monaten Kristalle von **24**, welche aus einer grünen Lösung auskristallisieren.

Eigenschaften: Es handelt sich um gut wasserlösliche, dunkelblaue Kristallnadeln, die an der Luft stabil sind, sich bei Raumtemperatur aber langsam rot färben.

5.5.25 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(dppn)_2Cu_4(OH)_2(O_2)]^{4+}(SO_4^{2-})_2 \cdot 12,92 H_2O$ (25)

Ausgangsstoffe: D-Glucose-Monohydrat, Diaqua- μ -hydroxy-[3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin]-dikupfer(II)-hydrogensulfat-sulfat, Lithiumhydroxid-Monohydrat, Aceton, Wasser.

Durchführung: 198 mg (1,00 mmol) Glucose-Monohydrat, 303 mg (0,499 mmol) Diaqua- μ -hydroxy-[3,6-Bis(2'-pyridyl)-pyridazin]-dikupfer(II)-hydrogensulfat-sulfat und 50,0 mg (1,19

mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat werden zwei Stunden bei 4 °C in 5 ml Wasser gerührt. Die Suspension wird filtriert und im geöffneten Präparateglas bei 4 °C stengelassen. Nach zwei Wochen entstehen Kristalle von **25**. Die gleiche Kristallstruktur erhält man auch, wenn man andere reduzierende Zucker oder auch Zuckeralkohole statt Glucose zugibt.

Eigenschaften: Es handelt sich um dunkelgrüne Kristallprismen, die an der Luft stabil sind.

5.5.26 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von $[(C_8H_{20}N_4)_2Cu]^{2+}CO_3^{2-} \cdot 6 H_2O$ (**26**)

Ausgangsstoffe: 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin, Kupfer(II)-hydroxid, Anhydroerythrit, Aceton.

Durchführung: 172 mg (1,00 mmol) 1,4-Bis(2'-aminoethyl)-piperazin, 98,0 mg (1,00 mmol) Kupfer(II)-hydroxid und 208 mg (2,00 mmol) Anhydroerythrit werden drei Stunden bei 4 °C gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert und die Lösung im geöffneten Präparateglas bei 4 °C stengelassen. Nach drei Wochen entstehen Kristalle von **26**.

Eigenschaften: Es handelt sich um hellblaue Kristallprismen, die an der Luft stabil sind.

5.6 Aufnahme der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen aufgenommen. Dazu wurde 1 ml der wässrigen Reaktionslösung in das Röhrchen filtriert, die Probe mehrfach entgast und wieder mit Stickstoff begast. Für 1H -NMR-Spektren und zweidimensionale Spektren wurde zusätzlich eine Kapillare mit C_6D_6 zugegeben. Der Vergleich zu den unkomplexierten Polyolen erfolgte durch eine zweite Messung derselben Reaktionslösung mit überschüssigem Polyol, bzw. durch Werte aus im Text angegebenen Literaturstellen. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde durch einen externen Standard festgelegt. Die Auswertung der eindimensionalen NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm NUTS,^[94] die Auswertung der zweidimensionalen NMR-Spektren mit DELTA.^[95]

5.7 Kristallstrukturbestimmung

Die Kristalle wurden in mit Wasser gesättigtem Paraffinöl unter dem Polarisationsmikroskop geprüft. Das Röntgenbeugungsexperiment wurde an einem IPDS-Flächendetektor (Stoe) (MoK α , Graphitmonochromator) bzw. an einem Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (MoK α , Graphitmonochromator) durchgeführt.

Die Strukturbestimmungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97,^[96] SIR 97^[97]). Mittel Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97^[98]) wurde mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert. Die Berechnung von Abständen und Winkeln erfolgte mit dem Programm PLATON^[99] und zur Abbildung der Kristallstrukturen und der Moleküle dienten die Programme DIAMOND,^[100] ORTEP^[101] und SCHAKAL.^[102]

Die angegebenen Güteparameter sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|^2}{\sum F_o^2} \quad R(F)_{\text{obs}} = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

Für die Wichtung gilt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Der Koeffizient U_{eq} ist wie folgt definiert:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten für [(en)₂Pd₂(Xylt1,2,3,4H₄)] · 4 H₂O (**1**) und [(en)₂Pd₂(*rac*-β-Manp1,2,3,4H₄)] · 9,4 H₂O (**2**).

	1	2
Summenformel	C ₉ H ₂₄ N ₄ O ₅ Pd ₂ · 4 H ₂ O	C ₂₀ H ₄₈ N ₈ O ₁₂ Pd ₄ · 18,8 H ₂ O
Formelmasse/g mol ⁻¹	553,21	1357,02
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	26,4359(15)	8,1798(8)
<i>b</i> /Å	7,5466(7)	10,9038(11)
<i>c</i> /Å	18,8952(12)	14,3754(12)
α /°	90	89,892(11)
β /°	91,066(7)	105,078(10)
γ /°	90	90,389(12)
<i>V</i> /Å ³	3769,0(5)	1238,0(2)
<i>Z</i>	8	1
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1,9499(3)	1,8202(3)
μ /mm ⁻¹	1,956	1,525
Kristallgröße/mm	0,23 × 0,11 × 0,02	0,46 × 0,28 × 0,10
Meßtemperatur/K	200(3)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	2,75	2,75
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	5000	5000
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°, Metrik	2,6–25,8	2,3–28,0
Absorptionskorrektur (<i>N</i> _{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,7585/ 0,9614	0,6208/ 0,8565
Belichtungszeit pro Platte/min	4	0,5
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°, Messung	2,16–23,00	2,38–23,00
$\Delta\phi$ /°	0,7	1,2
ϕ -Bereich	0,0–119,7	0,0–180,0
<i>N</i> _{hkl} (ges., <i>I</i> > 0)	5616	6385
<i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0)	2592	3252
<i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	2010	2912
<i>N</i> _{Parameter}	245	379
<i>N</i> _{Restraints}	0	30
<i>R</i> _{int}	0,0409	0,0288
<i>R</i> (<i>F</i>) _{obs}	0,0276	0,0250
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0568	0,0629
<i>S</i> (goodness of fit)	0,875	1,008
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e Å}^{-3}$	0,885	0,561
Flack-Parameter	—	—
<i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung)	0,0312; 0	0,0423; 0

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und an Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Verfeinerung der an O-Atome gebundenen Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames *U*_{iso}. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,76 Å bzw. 1,19 Å verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff-, und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei auf ein gemeinsames *U*_{iso} verfeinert wurde. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten für [(en)₂Pd₂(β-D-Arap1,2,3,4H₄)] · 5 H₂O (**3**) und [(en)₂Pd₂(β-D-Ribp1,2,3,4H₄)] · 6,5 H₂O (**4**).

	3	4
Summenformel	C ₉ H ₂₂ N ₄ O ₅ Pd ₂ · 5 H ₂ O	C ₉ H ₂₂ N ₄ O ₅ Pd ₂ · 6,5 H ₂ O
Formelmasse/g mol ⁻¹	569,21	596,23
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	8,04970(10)	5,3270(5)
<i>b</i> /Å	8,18250(10)	16,4449(16)
<i>c</i> /Å	16,16590(29)	24,664(3)
<i>α</i> /°	85,9287(10)	90
<i>β</i> /°	86,6638(11)	94,385(13)
<i>γ</i> /°	62,4320(7)	90
<i>V</i> /Å ³	941,131(24)	2154,3(4)
<i>Z</i>	2	4
<i>ρ</i> _{ber} /g cm ⁻³	2,00867(5)	1,8383(3)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	1,965	1,726
Kristallgröße/mm	0,19 × 0,10 × 0,09	0,22 × 0,11 × 0,02
Meßtemperatur/K	200(2)	200(3)
Diffraktometer	Kappa CCD	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	4,1	2,75
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	9771	5000
<i>θ</i> _{min} – <i>θ</i> _{max} /°, Metrik	0,998–27,485	1,6–23,9
Absorptionskorrektur (<i>N</i> _{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,7243/ 0,8551	0,8215/ 0,9627
Belichtungszeit pro grad/sec	9	
Belichtungszeit pro Platte/min		4
<i>θ</i> _{min} – <i>θ</i> _{max} /°, Messung	3,69–27,50	1,66–23,86
$\Delta\phi$ /°		0,8
ϕ -Bereich		0,0–160,0
<i>N</i> _{hkl} (ges., <i>I</i> > 0)	13685	10886
<i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0)	7652	6420
<i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	7273	5151
<i>N</i> _{Parameter}	528	478
<i>N</i> _{Restraints}	31	31
<i>R</i> _{int}	0,0319	0,0720
<i>R</i> (<i>F</i>) _{obs}	0,0287	0,0592
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0618	0,1554
<i>S</i> (goodness of fit)	1,043	0,988
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
<i>Δ</i> /σ _{max}	0,001	0,001
<i>Δρ</i> _{max} /e Å ⁻³	0,664	3,725 [c]
Flack-Parameter	–0,06(2)	0,02(6)
<i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung)	0; 0	0,1073; 0

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,88 Å bzw. 1,38 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames *U*_{iso}.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei das *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

[c] Größere Restdichten liegen im Abstand von ca. 1,0 Å zu den Palladium-Atomen.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten für $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\alpha\text{-D-Glcp1,2,3,4H}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**) und $[(\text{en})_2\text{Pd}_2(\beta\text{-D-Galp1,3,5,6H}_4)] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**6**).

	5	6
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	635,27	645,31
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	8,3451(4)	7,73980(10)
$b/\text{\AA}$	8,8020(5)	15,10640(10)
$c/\text{\AA}$	15,2168(9)	20,0460(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	93,937(3)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1115,09(11)	2343,79(4)
Z	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,89205(19)	1,82878(3)
μ/mm^{-1}	1,679	1,596
Kristallgröße/mm	$0,09 \times 0,05 \times 0,02$	$0,35 \times 0,09 \times 0,04$
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	4,1	4,125
N_{hkl} (Metrik)	14097	63957
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	0,998–27,485	3,395–27,485
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,8928/ 0,9485	0,6283/ 0,9085
Belichtungszeit pro grad/sec	200	20
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	3,37–27,47	3,59–23,00
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	8220	58511
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	4283	5317
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	2420	4955
$N_{\text{Parameter}}$	256	310
$N_{\text{Restraints}}$	3	17
R_{int}	0,1797	0,0314
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0925	0,0279
$wR(F^2)$	0,1987	0,0677
S (goodness of fit)	1,065	1,124
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,594	0,989
Flack-Parameter	–0,01(11)	–0,02 (3)
x, y (Wichtung)	0,0401; 9,7332	0,0407; 0,5729

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff, und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert wurde. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und an Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten für $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}_2(\text{ErytH}_4)] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**7**) und $[(\text{MeNH}_2)_2(\text{Me}(\text{CMe}_2)\text{N})_2\text{Pd}_2(\text{Dulc2,3,4,5H}_4)] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**8**).

	7	8
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pd}_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	435,08	811,50
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	7,2732(9)	7,3422(5)
$b/\text{\AA}$	11,3202(18)	19,5803(14)
$c/\text{\AA}$	7,8547(12)	12,5550(9)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	102,095(17)	104,104(8)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	632,35(16)	1750,5(2)
Z	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2,2851(6)	1,53965(18)
μ/mm^{-1}	2,863	1,098
Kristallgröße/mm	$0,25 \times 0,08 \times 0,04$	$0,20 \times 0,10 \times 0,08$
Meßtemperatur/K	200(3)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	2,75	2,75
N_{hkl} (Metrik)	1887	5000
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	3,3–23,9	2,0–27,8
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,8318/ 0,8977	0,8397/ 0,9433
Belichtungszeit pro Platte/min	4	3
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	3,38–23,94	2,08–23,00
$\Delta\phi/^\circ$	1,5	1,0
ϕ -Bereich	0,0–150,0	0,0–180,0
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	2122	8905
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	771	2400
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	616	1842
$N_{\text{Parameter}}$	81	221
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
R_{int}	0,0473	0,0455
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0335	0,0315
$wR(F^2)$	0,0749	0,0690
S (goodness of fit)	1,092	0,923
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0,618	0,768
Flack-Parameter	—	—
$x; y$ (Wichtung)	0,0365; 0	0,0394; 0

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. U_{iso} aller Wasserstoffatome ist an das jeweilige Trägeratom gekoppelt.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Verfeinerung der an O-Atome gebundenen Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten für $[(\text{NH}_3)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)] \cdot 12,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**9**) und $[(i\text{PrNH}_2)_6\text{Pd}_3(\alpha\text{-CDH}_6)] \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$ (**10**).

	9	10
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{30}\text{Pd}_3 \cdot 12,5 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{54}\text{H}_{108}\text{N}_6\text{O}_{30}\text{Pd}_3 \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1613,43	2181,18
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$P4_12_12$	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	17,9150(8)	12,341(3)
$b/\text{\AA}$	17,9150(8)	25,498(4)
$c/\text{\AA}$	46,881(3)	17,363(6)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	100,99(4)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	15046,3(13)	5363(3)
Z	8	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,42451(12)	1,3507(8)
μ/mm^{-1}	0,800	0,592
Kristallgröße/mm	$0,25 \times 0,18 \times 0,14$	$0,37 \times 0,26 \times 0,07$
Meßtemperatur/K	200(3)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	StoeIPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	4,125	2,75
N_{hkl} (Metrik)	5000	5000
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	1,2–19,3	1,6–22,3
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,8828/ 0,9067	0,8451/ 0,9570
Belichtungszeit pro grad/sec	60	
Belichtungszeit pro Platte/min		4
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	1,22–20,04	1,44–22,35
$\Delta\phi/^\circ$		0,8
ϕ -Bereich		0,0–150,4
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	14445	20842
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	6656	13149
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	3138	9216
$N_{\text{Parameter}}$	386	521
$N_{\text{Restraints}}$	4	1
R_{int}	0,1727	0,1134
$R(F)_{\text{obs}}$	0,1049	0,0832
$wR(F^2)$	0,2929	0,2104
$S(\text{goodness of fit})$	0,920	0,993
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,161	1,988
Flack-Parameter	–0,02(11)	0,03(5)
$x; y$ (Wichtung)	0,1810; 0	0,1147; 0

[a] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei die Verfeinerung der Wasserstoffatome auf ein gemeinsames U_{iso} erfolgt. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

[b] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei das U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

Tabelle 6.6: Kristallographische Daten für $[(i\text{PrNH}_2)_8\text{Pd}_4(\gamma\text{-CDH}_8)] \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ (**11**) und $[(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4)_2\text{Pd}_4(\text{DulcH}_6)] \cdot 2 \text{ Cl} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ (**12**).

	11	12
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{144}\text{N}_8\text{O}_{40}\text{Pd}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_6\text{Pd}_4\text{Cl}_2 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	2764,06	1417,71
Kristallsystem	tetragonal	triklin
Raumgruppe	$P4_212$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	25,057(3)	7,7660(2)
$b/\text{\AA}$	25,057(3)	13,0114(4)
$c/\text{\AA}$	12,445(2)	14,0568(4)
$\alpha/^\circ$	90	78,3412(11)
$\beta/^\circ$	90	76,2850(14)
$\gamma/^\circ$	90	81,2229(13)
$V/\text{\AA}^3$	7814,0(18)	1343,22(7)
Z	2	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,1748(3)	1,75265(9)
μ/mm^{-1}	0,535	1,494
Kristallgröße/mm	$0,25 \times 0,18 \times 0,13$	$0,27 \times 0,11 \times 0,01$
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
N_{hkl} (Metrik)	21777	41253
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	0,998–27,485	0,998–27,485
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,9174/ 0,9402	0,7924/ 0,9819
Belichtungszeit pro grad/sec	60	120
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	1,64–23,28	2,39–23,00
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	15034	13219
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	5614	3735
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	5036	3211
$N_{\text{Parameter}}$	358	348
$N_{\text{Restraints}}$	0	25
R_{int}	0,0872	0,0467
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0758	0,0377
$wR(F^2)$	0,2212	0,1143
$S(\text{goodness of fit})$	1,184	1,140
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,387	0,988
Flack-Parameter	–0,01(7)	–
$x; y$ (Wichtung)	0,1299; 15,8543	0,0657; 0,9463

[a] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei die Verfeinerung der Wasserstoffatome auf ein gemeinsames U_{iso} erfolgt. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,74 Å bzw. 1,16 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Tabelle 6.7: Kristallographische Daten für $[(C_{12}H_{28}N_4)_2Pd_4(GallAH_6)] \cdot 2 Cl \cdot 16 H_2O$ (**13**) und $[(C_{11}H_{26}N_4)_2Pd_4(DulcH_6)] \cdot 2 Cl \cdot 16 H_2O$ (**14**).

	13	14
Summenformel	$C_{30}H_{62}N_8O_7Pd_4Cl_2 \cdot 16 H_2O$	$C_{28}H_{60}N_8O_6Pd_4Cl_2 \cdot 16 H_2O$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1431,69	1389,66
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7,70770(10)	7,3150(3)
$b/\text{\AA}$	13,0635(2)	13,1759(4)
$c/\text{\AA}$	14,1461(3)	14,0475(5)
$\alpha/^\circ$	78,2928(8)	77,4014(14)
$\beta/^\circ$	76,8381(8)	79,712(2)
$\gamma/^\circ$	81,4317(7)	82,6158(15)
$V/\text{\AA}^3$	1350,18(4)	1294,41(8)
Z	1	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,76081(5)	1,78275(11)
μ/mm^{-1}	1,489	1,549
Kristallgröße/mm	$0,28 \times 0,16 \times 0,06$	$0,22 \times 0,06 \times 0,04$
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
N_{hkl} (Metrik)	34275	31290
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	0,998–27,485	0,998–27,485
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,7041/ 0,9141	0,7295/ 0,9371
Belichtungszeit pro grad/sec	25	20
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	1,50–23,00	1,50–23,00
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	14936	9203
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	3765	3501
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	3489	2828
$N_{\text{Parameter}}$	308	289
$N_{\text{Restraints}}$	0	0
R_{int}	0,0454	0,0699
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0336	0,0532
$wR(F^2)$	0,1173	0,1728
$S(\text{goodness of fit})$	1,296	1,134
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,154	1,121
Flack-Parameter	—	—
$x; y$ (Wichtung)	0,0479; 4,4693	0,0932; 5,50551

[a] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei die Verfeinerung der Wasserstoffatome auf ein gemeinsames U_{iso} erfolgt. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

Tabelle 6.8: Kristallographische Daten für $[(C_{16}H_{30}N_4)Pd_2(EthgH_{-2})_2] \cdot 11 H_2O$ (**15**) und $[(C_{16}H_{30}N_4)_2Pd_4(Dulc2,3,4,5H_{-4})_2] \cdot 18 H_2O$ (**16**).

	15	16
Summenformel	$C_{20}H_{38}N_8O_4Pd_2 \cdot 11 H_2O$	$C_{44}H_{80}N_8O_{12}Pd_4 \cdot 18 H_2O$
Formelmasse/g mol ⁻¹	809,55	1663,11
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> /Å	9,2399(8)	11,9320(3)
<i>b</i> /Å	11,8825(10)	20,9712(5)
<i>c</i> /Å	16,2315(13)	13,8597(4)
α /°	85,202(10)	90
β /°	83,775(10)	104,6044(17)
γ /°	73,993(10)	90
<i>V</i> /Å ³	1700,2(2)	3356,03(15)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1,58135(19)	1,64581(7)
μ /mm ⁻¹	1,124	1,141
Kristallgröße/mm	0,30 × 0,20 × 0,10	0,18 × 0,12 × 0,05
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	StoeIPDS	Kappa CCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	2,75	4,125
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	5000	326038
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°, Metrik	2,5–25,9	3,134–27,485
Absorptionskorrektur (<i>N</i> _{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,8083/ 0,9321	0,8806/ 0,9570
Belichtungszeit pro grad/sec		80
Belichtungszeit pro Platte/min	3	
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°, Messung	2,13–23,00	3,19–22,99
$\Delta\phi$ /°	1,0	
ϕ -Bereich	0,0–180,0	
<i>N</i> _{hkl} (ges., <i>I</i> > 0)	8850	36507
<i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0)	4498	4656
<i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	2588	3712
<i>N</i> _{Parameter}	443	455
<i>N</i> _{Restraints}	36	5
<i>R</i> _{int}	0,0644	0,0681
<i>R</i> (<i>F</i>) _{obs}	0,0319	0,0497
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0744	0,1305
<i>S</i> (goodness of fit)	0,842	1,052
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/e \text{ Å}^{-3}$	0,792	1,230
Flack-Parameter	—	—
<i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung)	0,0413; 0	0,0742; 8,1963

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Lagen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,83 Å bzw. 1,31 Å festgehalten. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Lagen der an Stickstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an einem Wassermolekül gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,83 Å bzw. 1,31 Å festgehalten. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten für [(en)₂Cu₂(Dulc2,3,4,5H₄)] · 7 H₂O (**17**) und [(en)₂Cu₃(β-D-Lyxp1,2,3H₃)₂] · 6 H₂O (**18**).

	17	18
Summenformel	C ₁₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ Cu ₂ · 7 H ₂ O	C ₁₄ H ₃₀ N ₄ O ₁₀ Cu ₃ · 6 H ₂ O
Formelmasse/g mol ⁻¹	551,536	713,139
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2
<i>a</i> /Å	26,360(5)	19,7731(3)
<i>b</i> /Å	8,356(5)	6,41900(10)
<i>c</i> /Å	9,982(5)	12,3972(2)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	95,333(5)	125,3170(10)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	2189,2(18)	1283,92(3)
<i>Z</i>	4	2
<i>ρ</i> _{ber} /g cm ⁻³	1,6734(14)	1,84468(4)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	2,010	2,543
Kristallgröße/mm	0,17 × 0,12 × 0,02	0,27 × 0,06 × 0,02
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	StoeIPDS	Kappa CCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Aufnahmeleistung/kW	2,75	4,125
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	5000	20456
<i>θ</i> _{min} – <i>θ</i> _{max} /°, Metrik	1,5–22,4	0,998–27,485
Absorptionskorrektur (<i>N</i> _{hkl})	–	numerisch
min./ max. Transmission		0,6322/ 0,9675
Belichtungszeit pro grad/sec		60
Belichtungszeit pro Platte/min	8	
<i>θ</i> _{min} – <i>θ</i> _{max} /°, Messung	3,23–22,36	2,13–27,48
<i>Δφ</i> /°	0,4	
<i>φ</i> -Bereich	0,0–180,0	
<i>N</i> _{hkl} (ges., <i>I</i> > 0)	4301	11091
<i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0)	1020	2887
<i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	601	2695
<i>N</i> _{Parameter}	157	191
<i>N</i> _{Restraints}	0	13
<i>R</i> _{int}	0,0696	0,0380
<i>R</i> (<i>F</i>) _{obs}	0,0292	0,0314
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0554	0,0801
<i>S</i> (goodness of fit)	0,784	1,098
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
<i>Δ</i> /σ _{max}	0,001	0,001
<i>Δρ</i> _{max} /e Å ⁻³	0,198	0,755
Flack-Parameter	–	–0,022(16)
<i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung)	0,0174; 0	0,0405; 1,2634

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Verfeinerung der an O-Atome gebundenen Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames *U*_{iso}.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff, und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermolekülen gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,83 Å bzw. 1,31 Å festgehalten. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames *U*_{iso}.

Tabelle 6.10: Kristallographische Daten für $[(\text{NH}_3)_4\text{Cu}_3(\beta\text{-D-Lyxp1,2,3H}_3)_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**19**) und $[(\text{en})_2\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Manp-1N-2,3,4H}_3\text{-en-}\beta\text{-D-Manp-1N})_2(\beta\text{-D-Manp1,2,3,4H}_4)_2] \cdot 28,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**20**).

	19	20
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Cu}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{N}_8\text{O}_{32}\text{Cu}_7 \cdot 28,5 \text{ H}_2\text{O}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	661,064	2193,414
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C</i> 2	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> /Å	21,1164(4)	25,6550(4)
<i>b</i> /Å	6,4130(2)	27,4859(5)
<i>c</i> /Å	9,4660(2)	15,0289(2)
α /°	90	90
β /°	115,0241(12)	90
γ /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1161,55(5)	10597,6(3)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1,89013(8)	1,37477(4)
μ /mm ⁻¹	2,803	1,471
Kristallgröße/mm	0,30 × 0,16 × 0,08	0,16 × 0,10 × 0,01
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
<i>N</i> _{hkl} (Metrik)	15661	479531
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°, Metrik	0,998–27,485	3,395–27,103
Absorptionskorrektur (<i>N</i> _{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,6823/ 0,8207	0,8401/ 0,9847
Belichtungszeit pro grad/sec	70	420
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}$ /°, Messung	2,13–23,25	3,45–21,50
<i>N</i> _{hkl} (ges., <i>I</i> > 0)	7104	70111
<i>N</i> _{hkl} (unabh., <i>I</i> > 0)	1671	12140
<i>N</i> _{hkl} (obs., <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	1639	9149
<i>N</i> _{Parameter}	173	998
<i>N</i> _{Restraints}	20	12
<i>R</i> _{int}	0,0254	0,1292
<i>R</i> (<i>F</i>) _{obs}	0,0248	0,0960
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,0681	0,2769
<i>S</i> (goodness of fit)	1,135	1,035
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e Å}^{-3}$	0,410	1,525
Flack-Parameter	–0,027(19)	0,06(3)
<i>x</i> ; <i>y</i> (Wichtung)	0,0340; 3,2527	0,1594; 102,9097

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht betrachtet. Die Lage des an O4 gebundenen Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermolekülen gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,83 Å bzw. 1,31 Å festgehalten. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

[b] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet. U_{iso} von an N-Atomen und C-Atomen gebundenen Wasserstoffatomen sind an das jeweilige Trägeratom gekoppelt. Die Verfeinerung der an O-Atomen gebundenen Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

Tabelle 6.11: Kristallographische Daten für $\text{KNa}_3[\text{Cu}_5(\beta\text{-D-Manp}1,2,3\text{H}_{-3})_2(\beta\text{-D-ManpH}_{-4})_2] \cdot \text{D-Manp} \cdot 16,78 \text{ H}_2\text{O}$ (**21**) und $[\text{Cu}_7(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_{-3}\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{OH})_2(\beta\text{-D-Ribp-1N-2,3,4H}_{-3}\text{-en-C}_2\text{H}_4\text{O})_2] \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ (**22**).

	21	22
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{30}\text{Cu}_5 \cdot 16,78 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{Cu}_7 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	1614,752	1718,063
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$P4_32_12$	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	16,7882(2)	17,7103(4)
$b/\text{\AA}$	16,7882(2)	19,5161(5)
$c/\text{\AA}$	45,9659(6)	19,4764(5)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	12955,2(3)	6731,8(3)
Z	8	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,65580(4)	1,69522(7)
μ/mm^{-1}	1,804	2,268
Kristallgröße/mm	$0,36 \times 0,18 \times 0,06$	$0,06 \times 0,06 \times 0,04$
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
N_{hkl} (Metrik)	167432	541735
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	3,395–28,700	3,395–26,373
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,7990/ 0,8740	0,8652/ 0,9221
Belichtungszeit pro grad/sec	120	210
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	3,43–23,00	3,50–22,00
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	36785	63957
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	8964	8229
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	6444	6298
$N_{\text{Parameter}}$	766	689
$N_{\text{Restraints}}$	1	8
R_{int}	0,1153	0,1215
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0781	0,0924
$wR(F^2)$	0,2185	0,2197
S (goodness of fit)	1,031	1,115
Behandlung der H-Atome	[a]	[a]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,454	1,162
Flack-Parameter	0,03(3)	0,05(4)
$x; y$ (Wichtung)	0,1343; 28,3350	0,0678; 82,0590

[a] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei die Verfeinerung der Wasserstoffatome auf ein gemeinsames U_{iso} erfolgt. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

Tabelle 6.12: Kristallographische Daten für $[(C_{16}H_{30}N_4)_4Cu_{18}(XyltH_{-5})_6(Xylt1,2,3H_{-3})_2] \cdot 2 C_3H_6O \cdot 50 H_2O$ (**23**) und $[(C_{11}H_{24}N_4O_2)_2Cu_5(\alpha\text{-D-Ribp}1,2,3H_{-3})_2] \cdot 26 H_2O$ (**24**).

	23	24
Summenformel	$C_{104}H_{180}N_{16}O_{40}Cu_{18} \cdot 2 C_3H_6O \cdot 50 H_2O$	$C_{32}H_{62}N_8O_{14}Cu_5 \cdot 26 H_2O$
Formelmasse/g mol ⁻¹	4455,386	1569,007
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P1$
$a/\text{\AA}$	15,8764(3)	8,9155(1)
$b/\text{\AA}$	27,7316(5)	13,3869(2)
$c/\text{\AA}$	23,6226(5)	14,6386(3)
$\alpha/^\circ$	90	81,515(1)
$\beta/^\circ$	105,0093(9)	74,007(1)
$\gamma/^\circ$	90	77,393(1)
$V/\text{\AA}^3$	10045,7(3)	1631,88(5)
Z	2	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,47296(5)	1,59659
μ/mm^{-1}	1,951	1,703
Kristallgröße/mm	$0,36 \times 0,05 \times 0,05$	$0,51 \times 0,20 \times 0,13$
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
N_{hkl} (Metrik)	303264	15318
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	2,716–21,967	3,134–27,485
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,6636/ 0,9216	0,5469/ 0,8070
Belichtungszeit pro grad/sec	200	7
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	2,76–21,95	3,17–27,48
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	76285	24616
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	12203	13575
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	8236	11110
$N_{\text{Parameter}}$	869	932
$N_{\text{Restraints}}$	0	87
R_{int}	0,1592	0,0531
$R(F)_{\text{obs}}$	0,1137	0,0382
$wR(F^2)$	0,2952	0,1026
S (goodness of fit)	1,122	1,040
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,210	0,627
Flack-Parameter	–	0,054(15)
$x; y$ (Wichtung)	0,0910; 181,5483	0,0384; 1,7925

[a] Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei die Verfeinerung der Wasserstoffatome auf ein gemeinsames U_{iso} erfolgt. Die Lagen der an Kristallwassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,88 Å bzw. 1,38 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Tabelle 6.13: Kristallographische Daten für $[(\text{dppn})_2\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{O}_2)]^{4+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 12,92 \text{ H}_2\text{O}$ (**25**) und $[(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)_2\text{Cu}]^{2+}\text{CO}_3^{2-} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**26**).

	25	26
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}_4^{4+} \cdot 2 \text{ SO}_4^{2-} \cdot 12,92 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cu}^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1213,594	403,918
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	13,1719(3)	19,0169(3)
$b/\text{\AA}$	13,3354(3)	7,2126(1)
$c/\text{\AA}$	14,1341(4)	13,6366(2)
$\alpha/^\circ$	80,8010(9)	90
$\beta/^\circ$	80,7171(9)	90,6634(7)
$\gamma/^\circ$	63,5700(13)	90
$V/\text{\AA}^3$	2183,16(9)	1631,88(5)
Z	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1,84618(8)	1,43450
μ/mm^{-1}	2,116	1,214
Kristallgröße/mm	$0,34 \times 0,08 \times 0,04$	$0,21 \times 0,10 \times 0,06$
Meßtemperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Kappa CCD	Kappa CCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Aufnahmeleistung/kW	4,125	4,125
N_{hkl} (Metrik)	34491	16235
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Metrik	3,395–27,485	3,395–27,485
Absorptionskorrektur (N_{hkl})	numerisch	numerisch
min./ max. Transmission	0,5643/ 0,9414	0,7735/ 0,9264
Belichtungszeit pro grad/sec	10	30
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}/^\circ$, Messung	3,43–23,50	3,66–27,49
N_{hkl} (ges., $I > 0$)	30568	16385
N_{hkl} (unabh., $I > 0$)	6427	2139
N_{hkl} (obs., $I \geq 2\sigma(I)$)	5002	1814
$N_{\text{Parameter}}$	716	125
$N_{\text{Restraints}}$	51	0
R_{int}	0,0631	0,0409
$R(F)_{\text{obs}}$	0,0447	0,0313
$wR(F^2)$	0,1244	0,0751
S (goodness of fit)	1,051	1,095
Behandlung der H-Atome	[a]	[b]
$\Delta/\sigma_{\text{max}}$	0,001	0,001
$ \Delta\rho _{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	1,244	0,264
Flack-Parameter	–	0,054(15)
$x; y$ (Wichtung)	0,0804; 0	0,0272; 1,7812

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die O-H Abstände bzw. die H-H-Abstände der an Wassermoleküle gebundenen Wasserstoffatome wurden auf 0,71 Å bzw. 1,12 Å verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

[b] Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden frei verfeinert und die Verfeinerung erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

6.2 Abbildungen der Kristallstrukturen

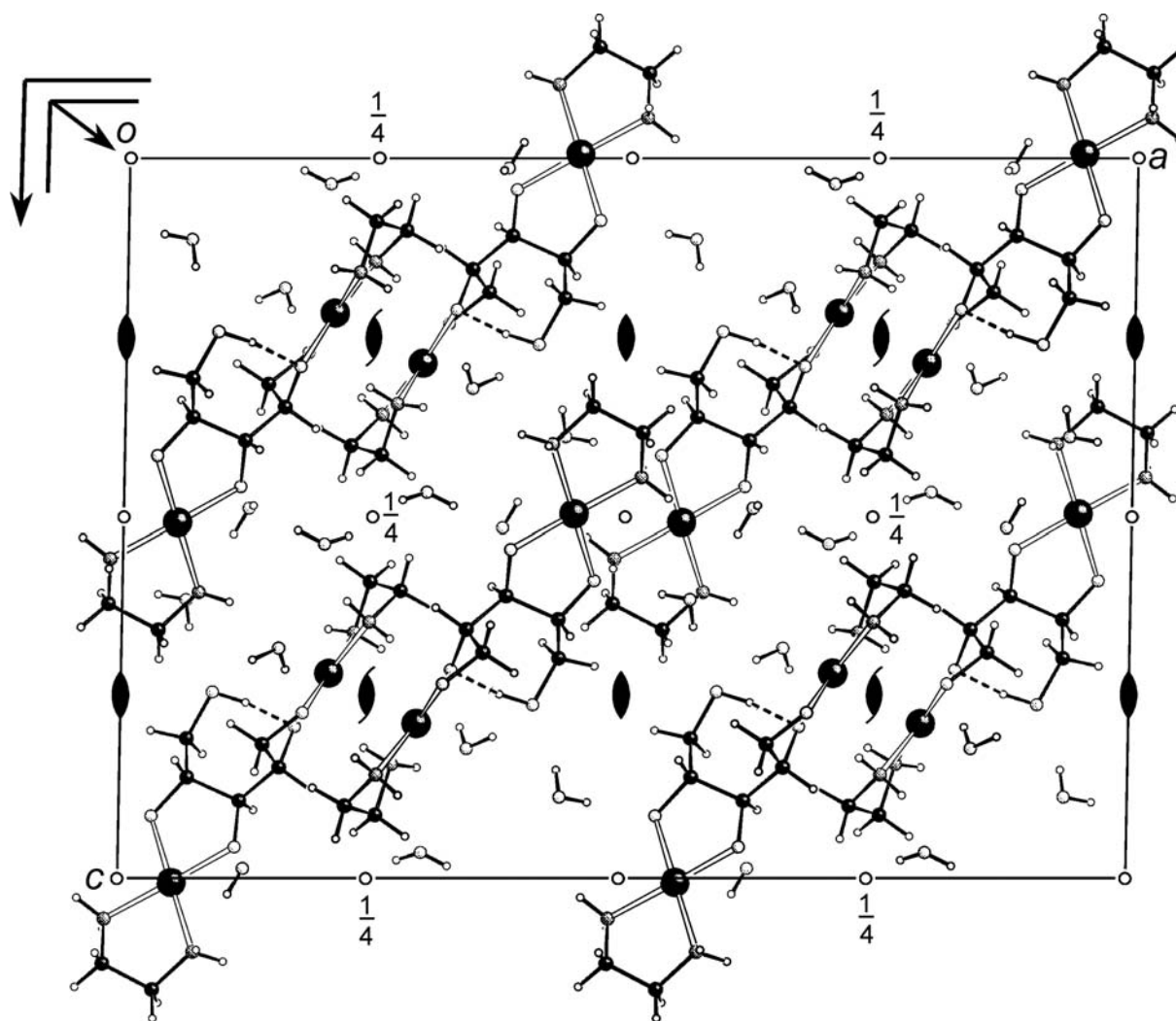


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

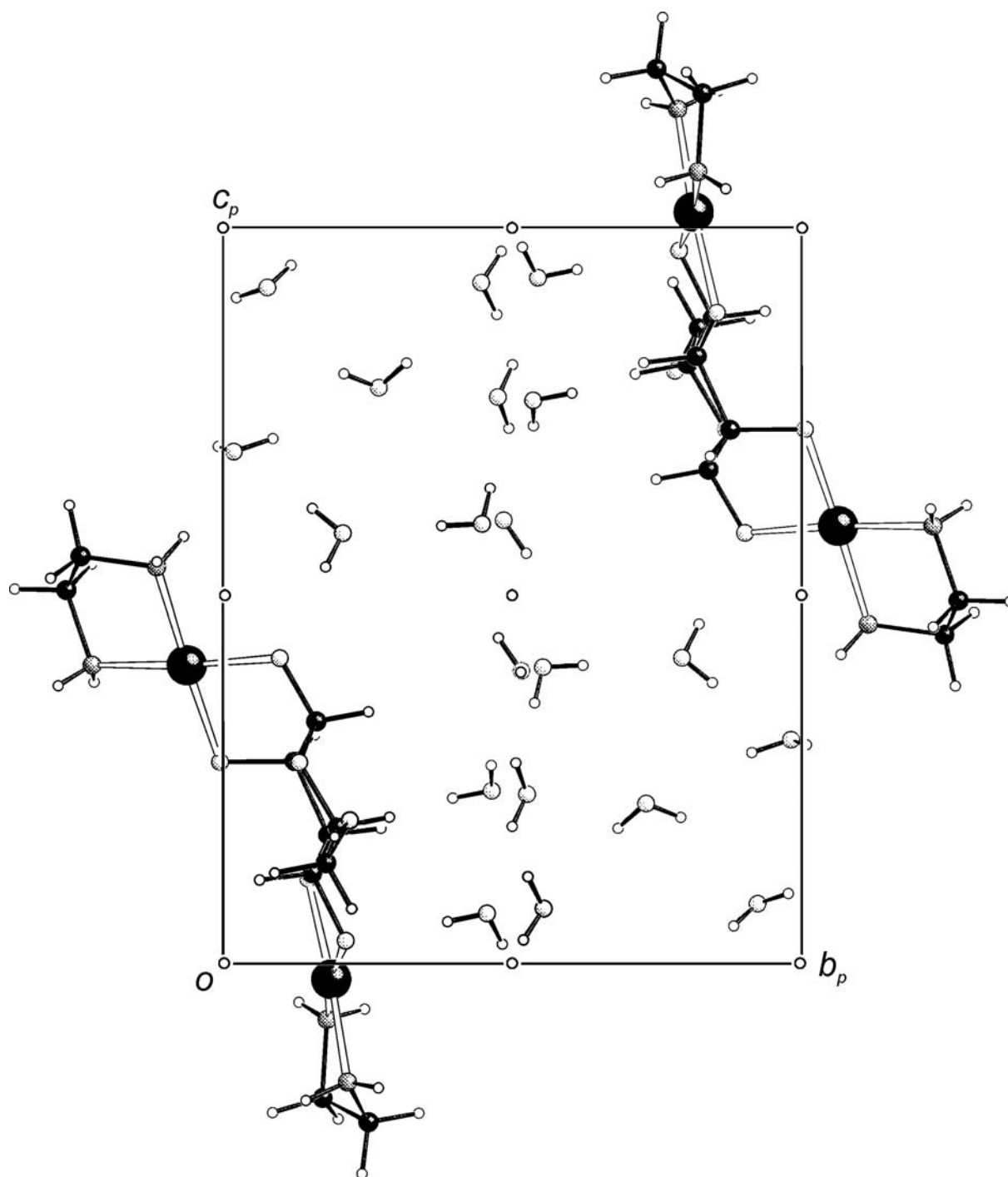


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **2** mit Blick entlang $[1\ 0\ 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

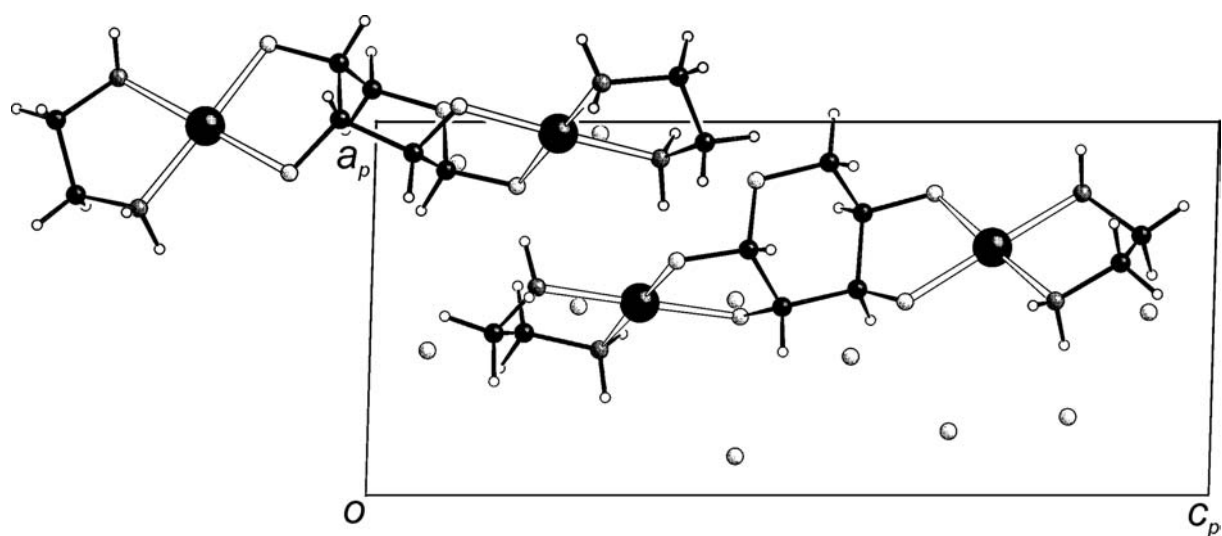


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **3** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung). Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen sind nicht eingezeichnet.

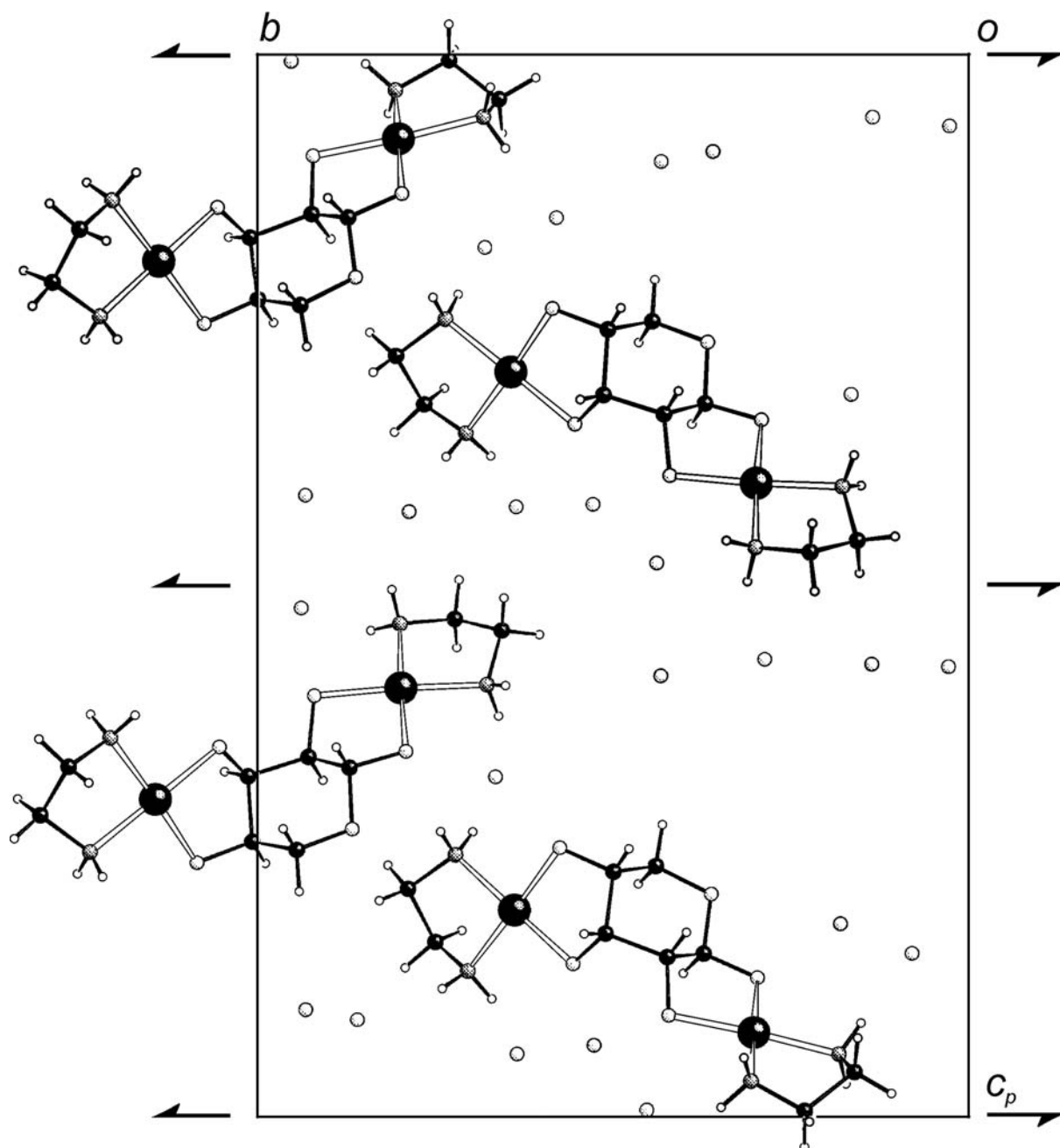


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **4** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung). Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht verfeinert und sind daher auch nicht eingezeichnet.

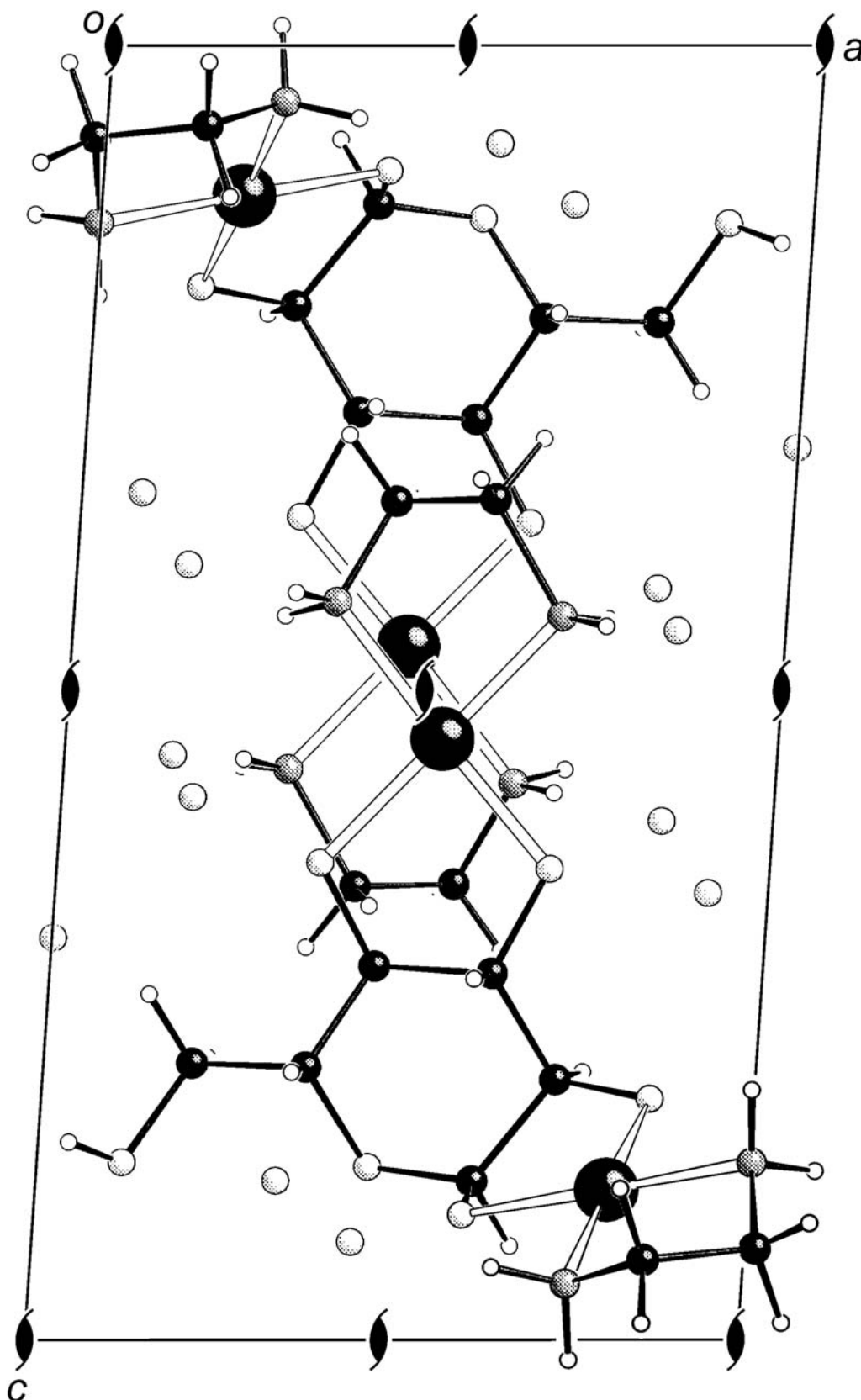


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **5** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung). Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht verfeinert und sind daher auch nicht eingezeichnet.

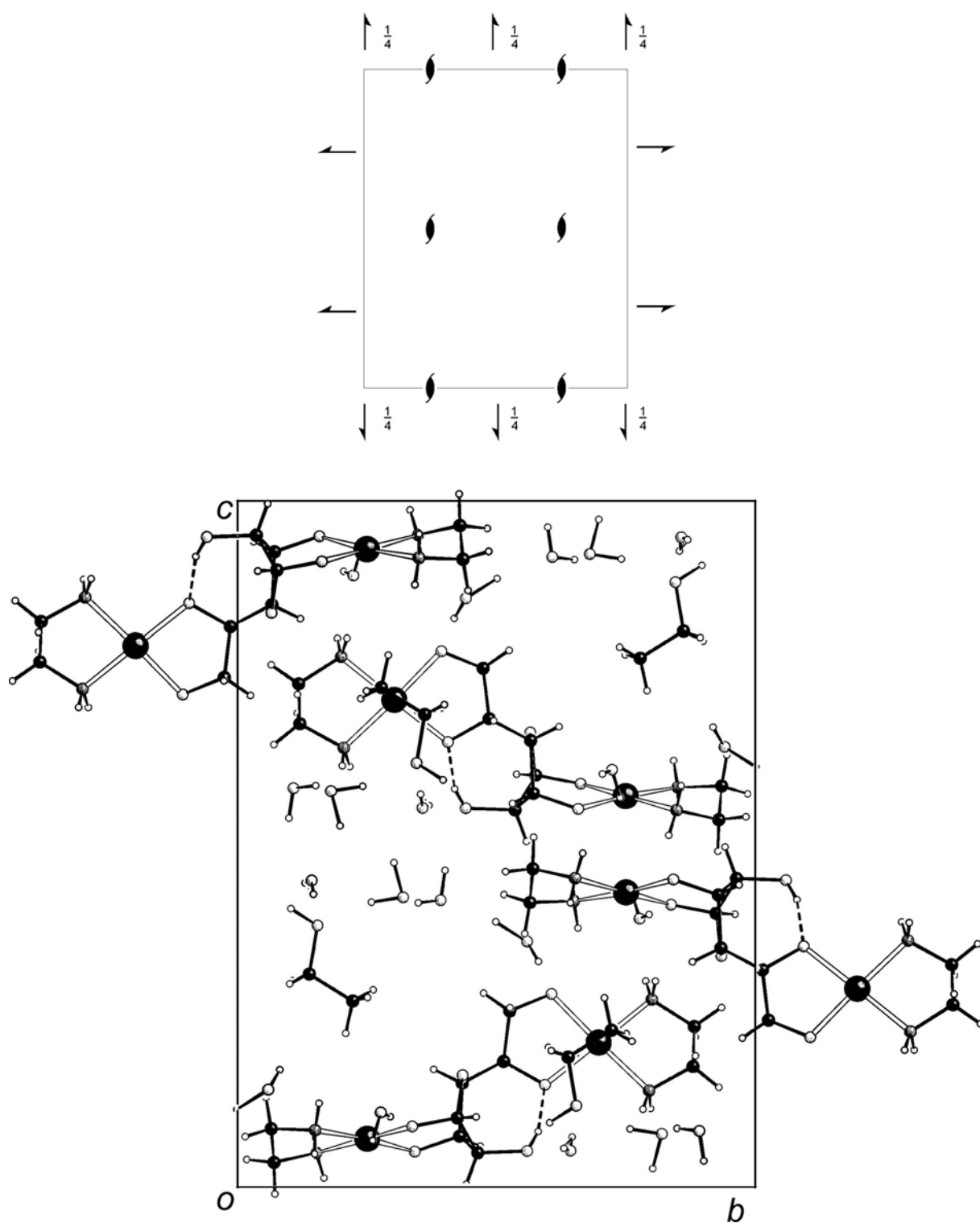


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **6** mit Blick entlang $[\bar{T} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

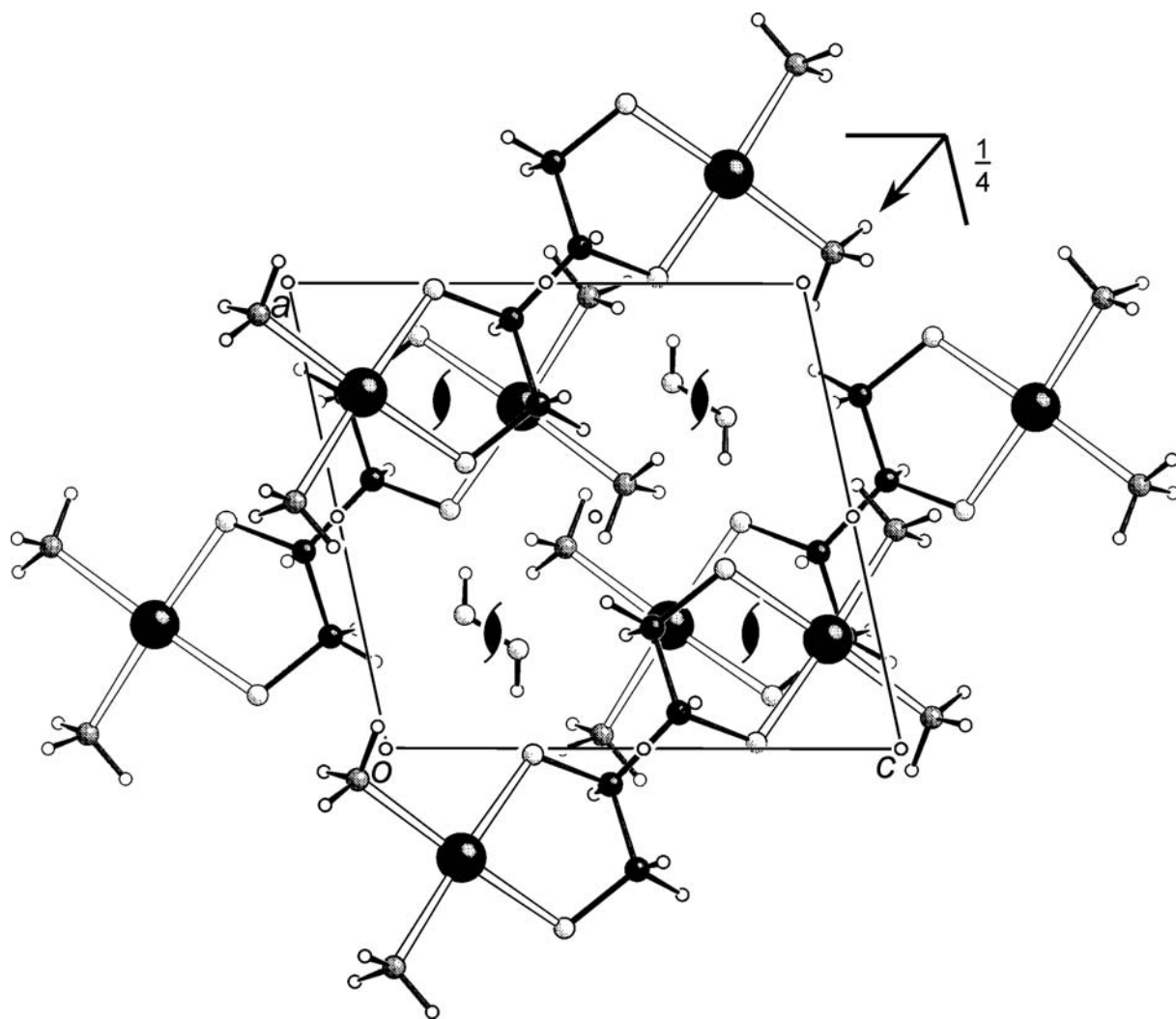


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **7** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

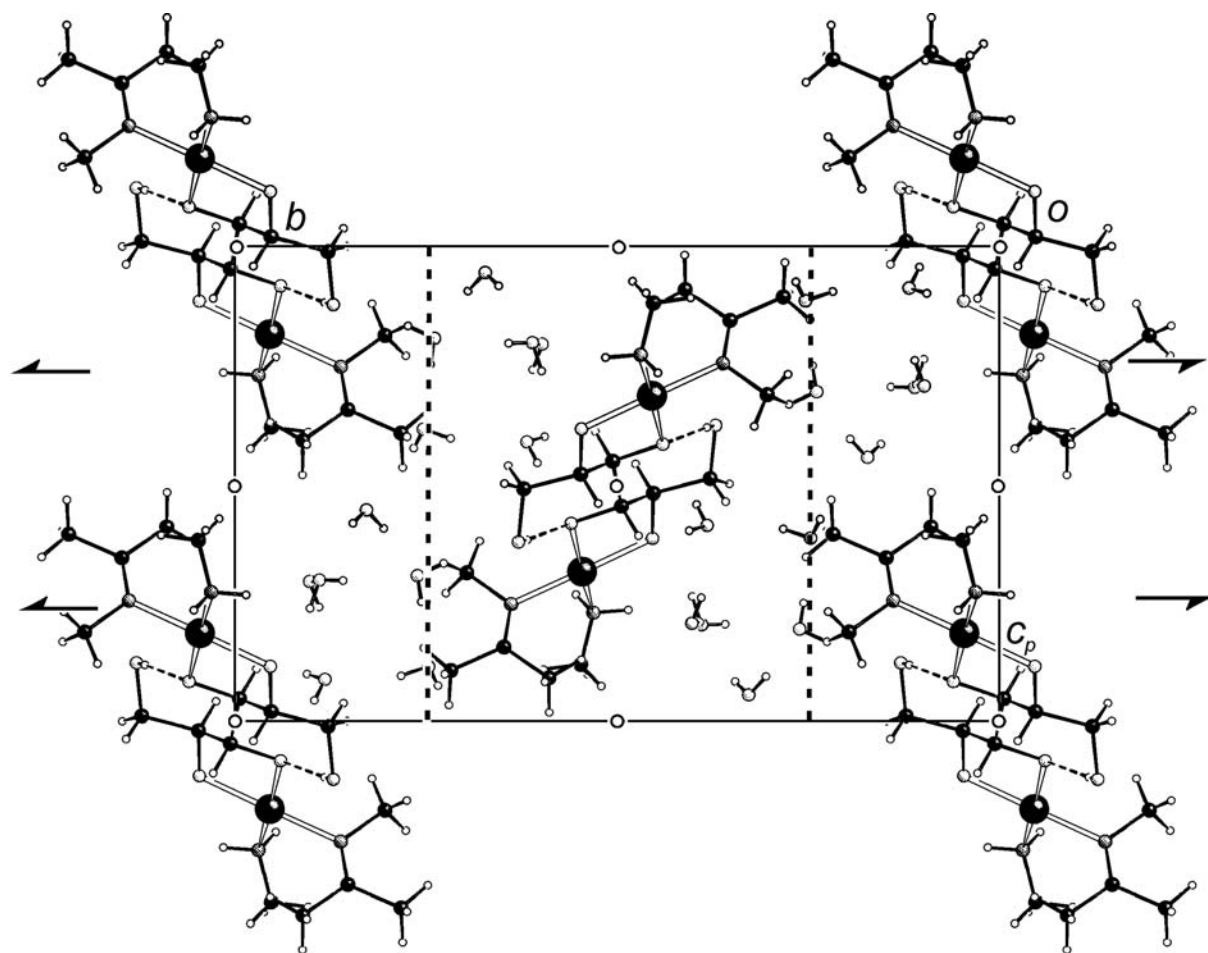


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **8** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

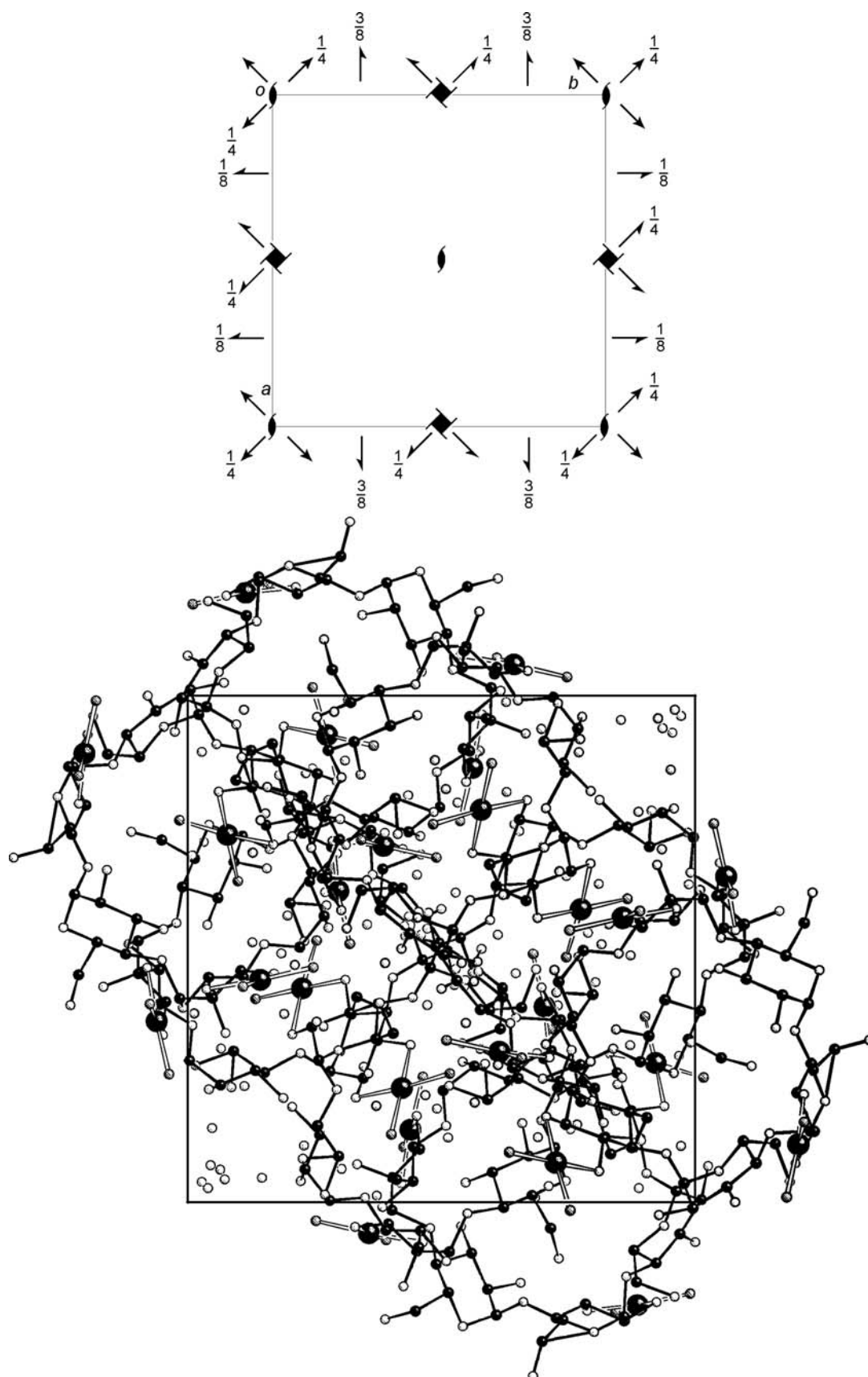


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **9** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P4_22_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

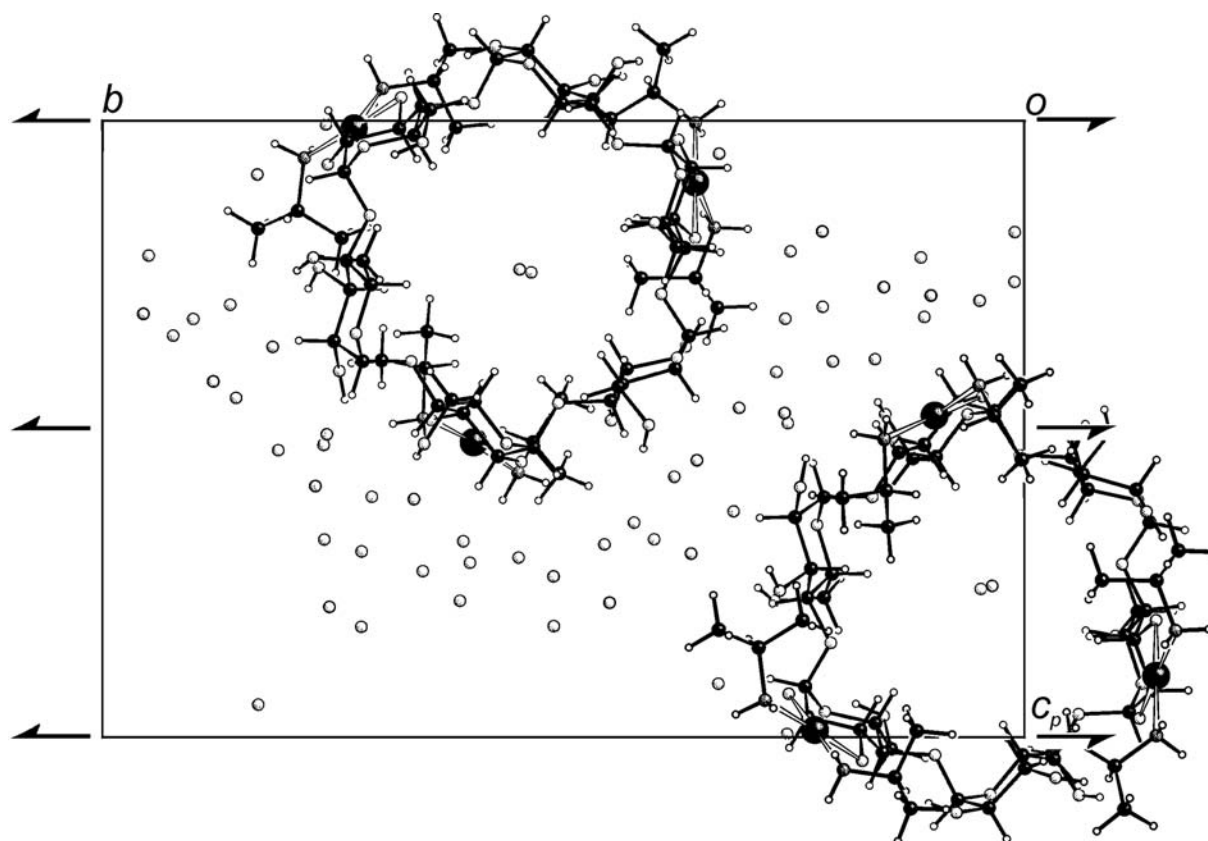


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **10** mit Blick entlang $[1\ 0\ 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung). Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht verfeinert und sind daher auch nicht eingezeichnet.

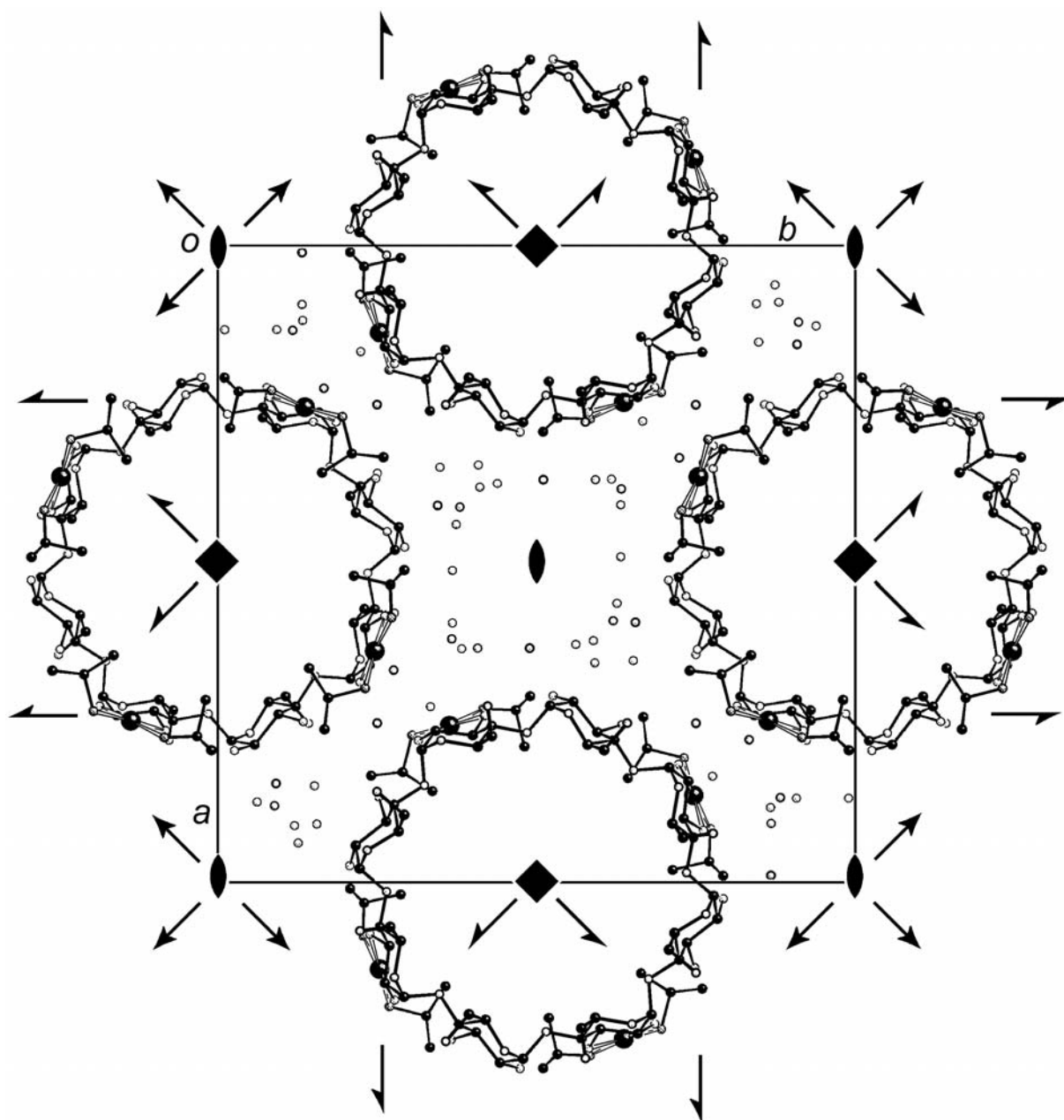


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **11** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P4_21_2$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

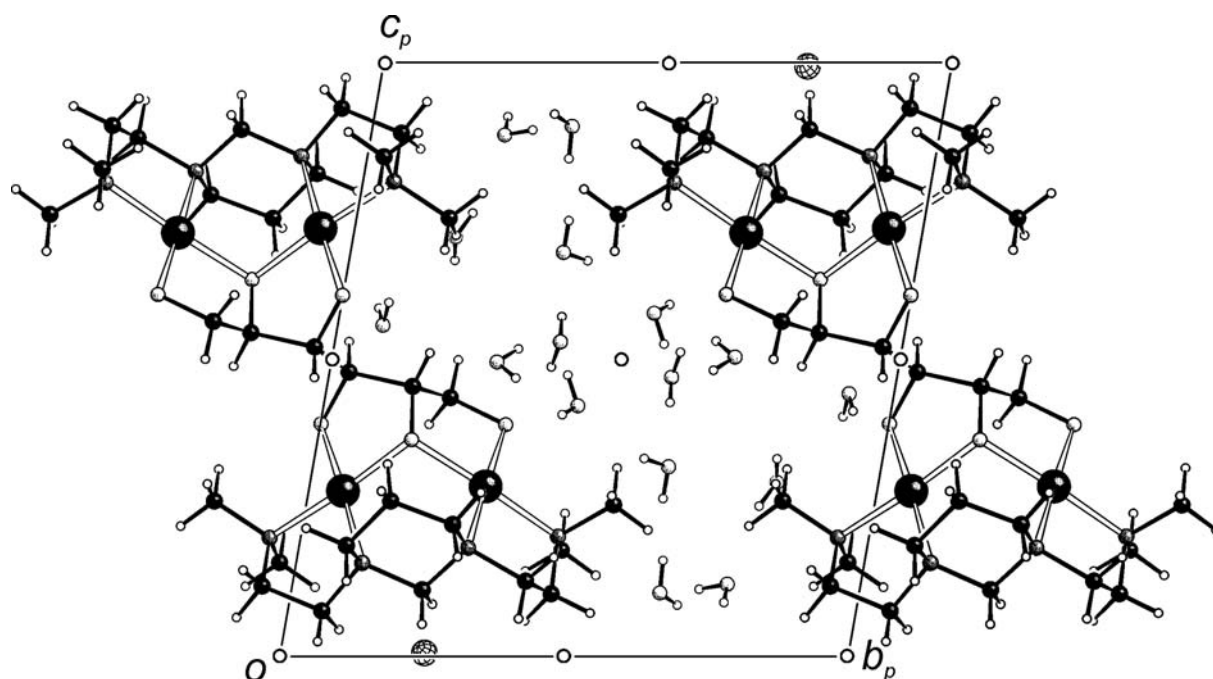


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **12** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), Chlor (Gittelmuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

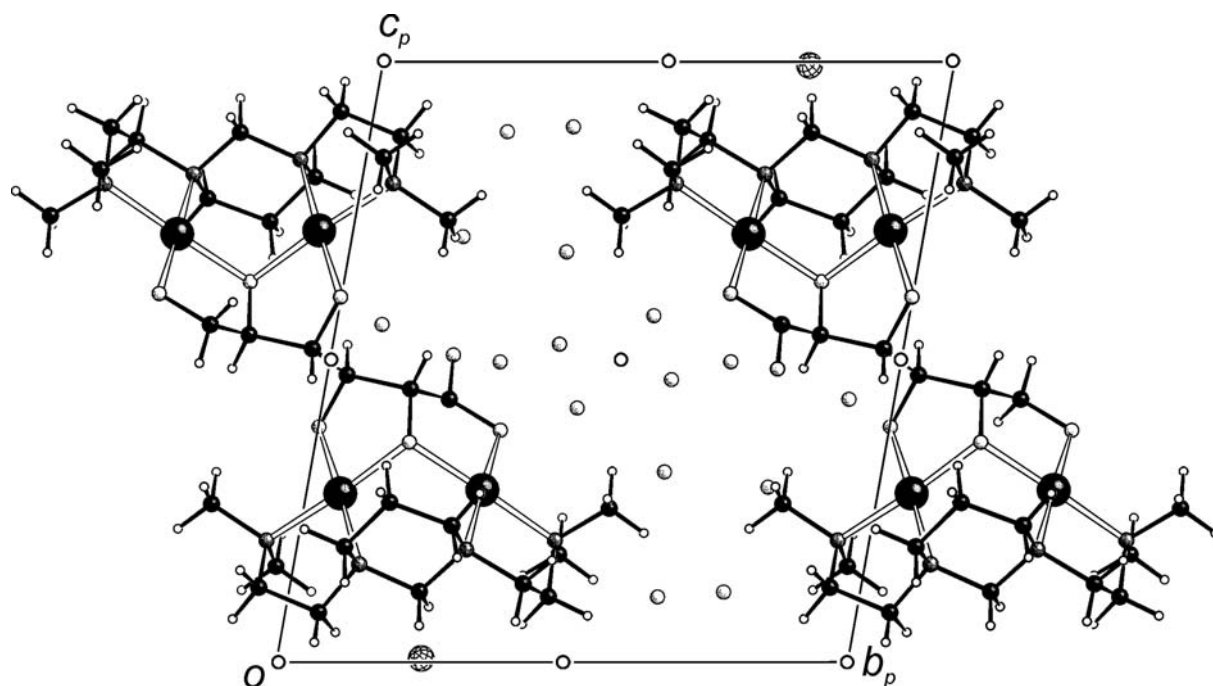


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **13** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), Chlor (Gittelmuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung). Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht verfeinert und sind daher auch nicht eingezeichnet. Von der halbbesetzten Lage des Carboxylat-O-Atoms O12 wurde jede zweite Lage eingezeichnet, so dass jeweils Galaktonsäure-Moleküle abgebildet sind.

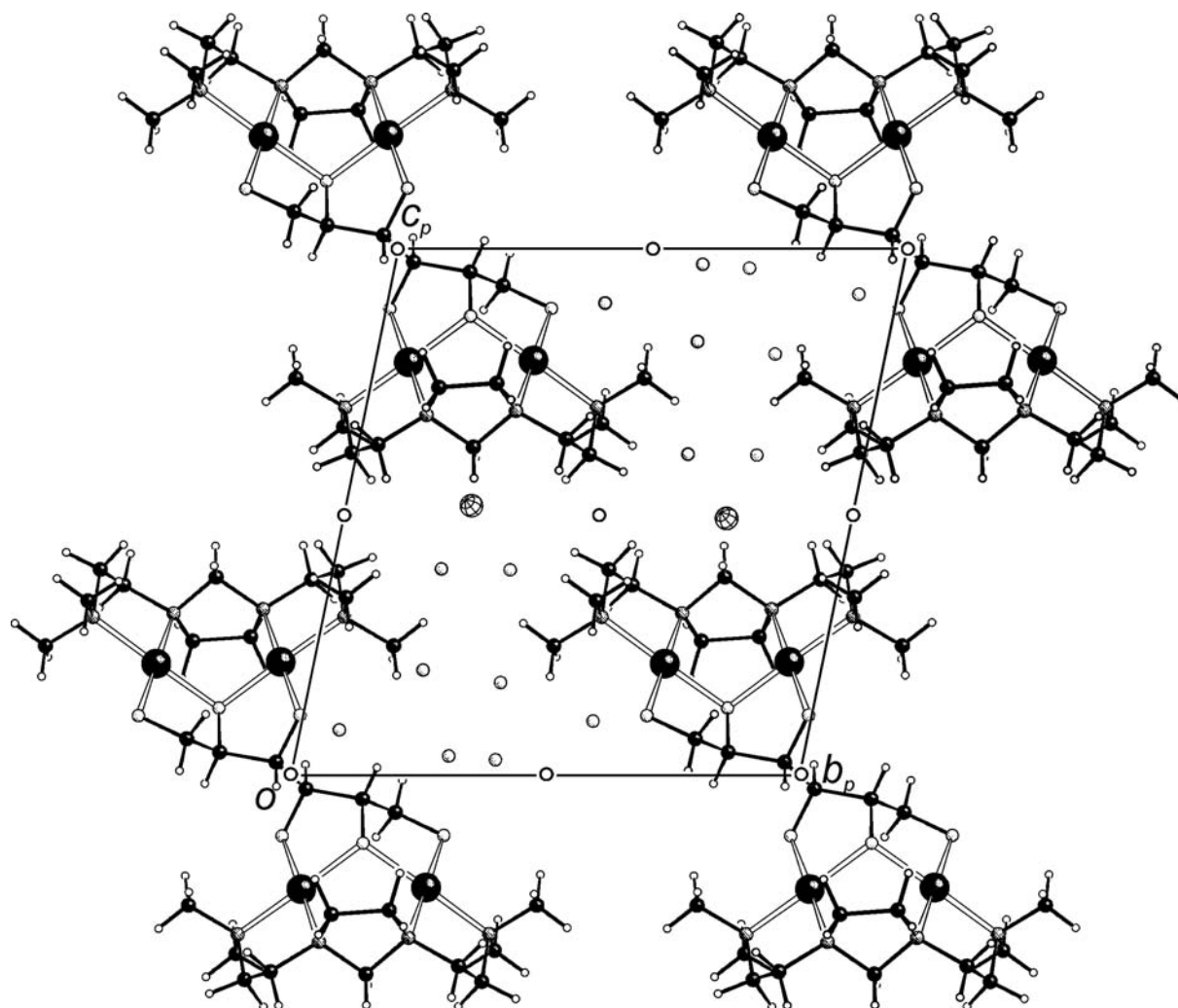


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **14** mit Blick entlang $[100]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), Chlor (Gittermuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung). Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht verfeinert und sind daher auch nicht eingezeichnet.

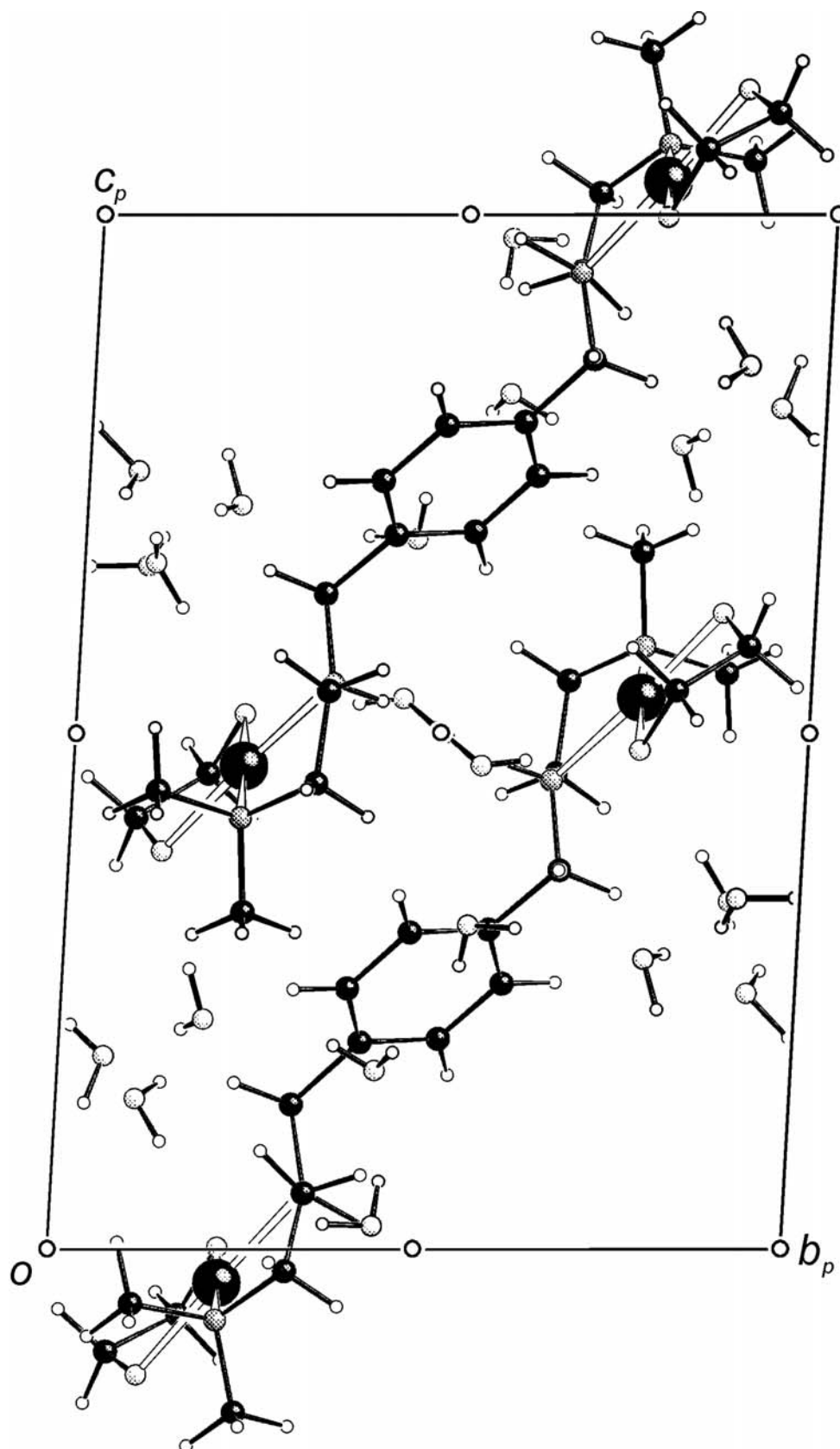


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **15** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

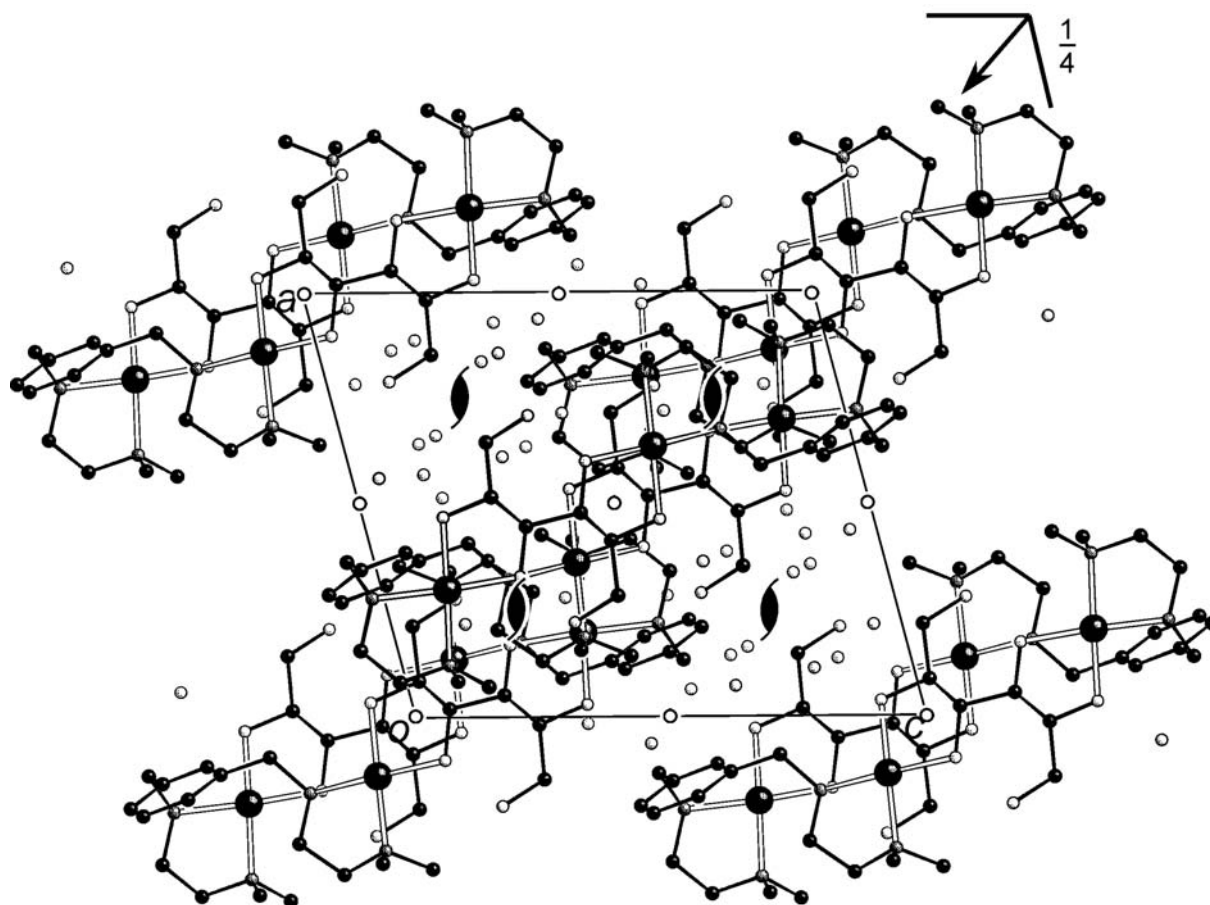


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **16** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/n$ eingezeichnet. Große Kugeln: Palladium (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau). Wasserstoffatome wurden nicht eingezeichnet.

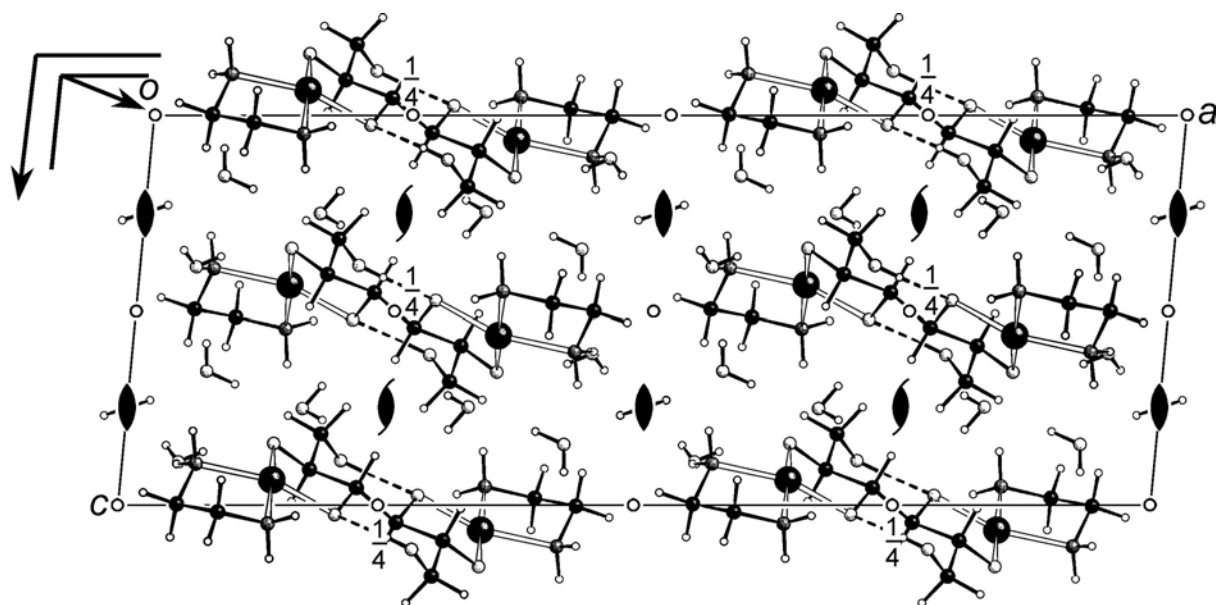


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **17** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

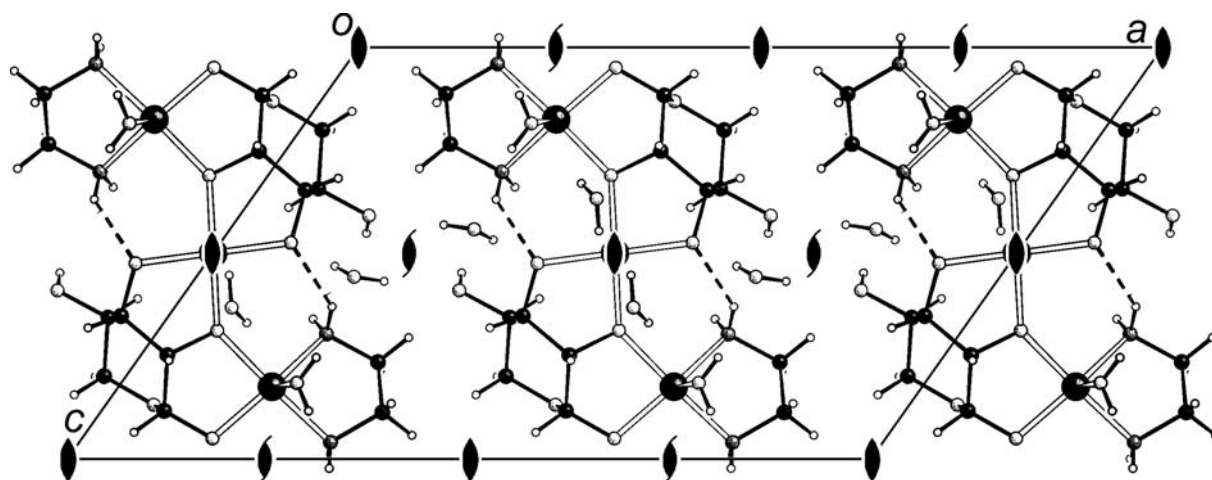


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von **18** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

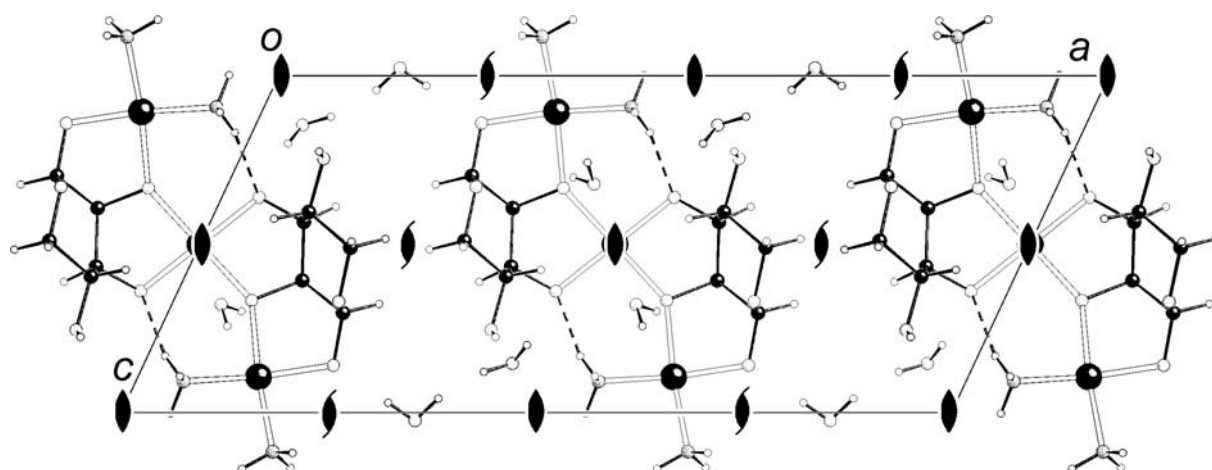


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von **19** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

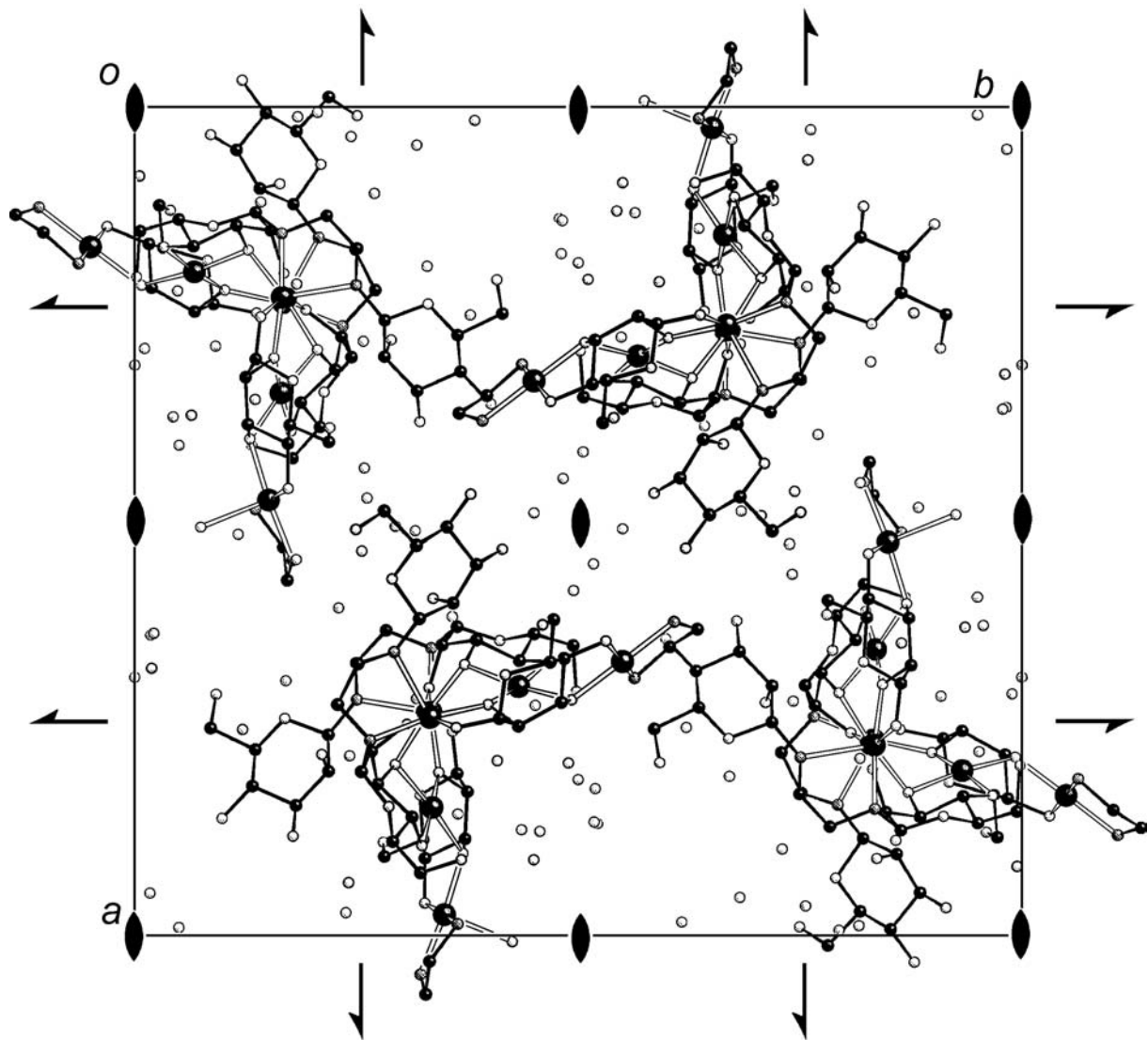


Abbildung 6.20: Die Kristallstruktur von **20** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

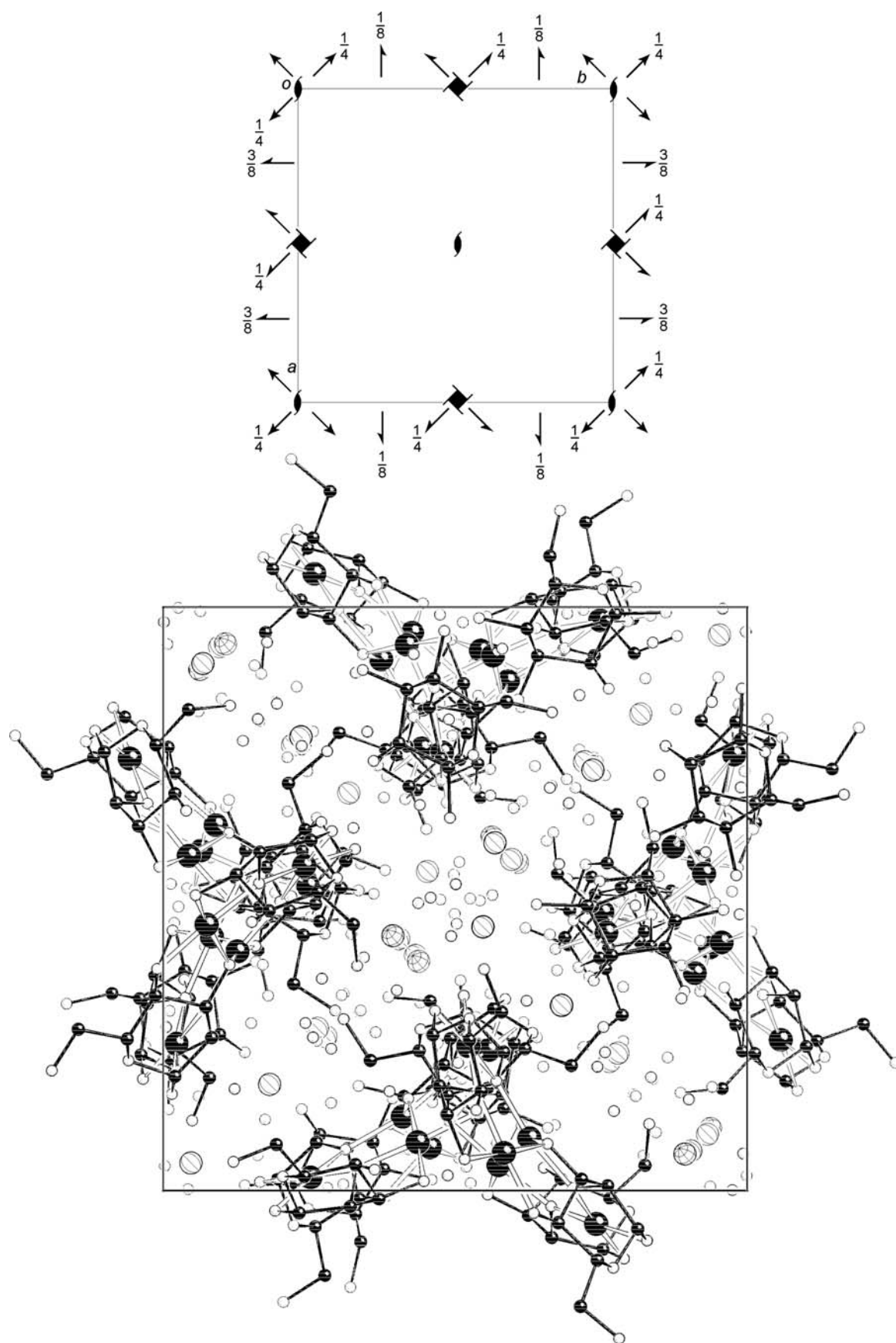


Abbildung 6.21: Die Kristallstruktur von **21** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P4_32_12$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), Natrium (Linienmuster), Kalium (Gittermuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

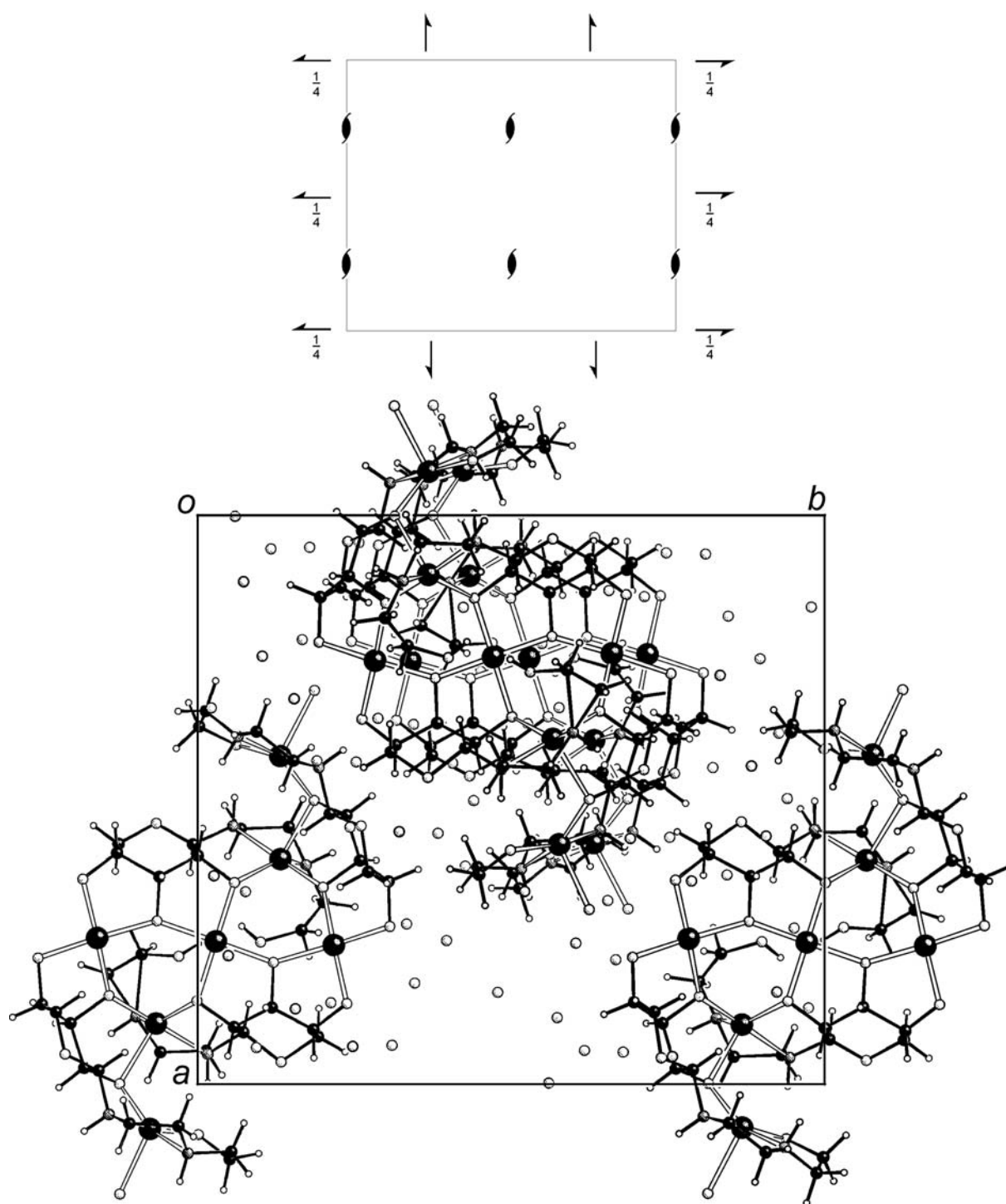


Abbildung 6.22: Die Kristallstruktur von **22** mit Blick entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung). Wasserstoffatome von Kristallwassermolekülen wurden nicht betrachtet und sind daher nicht eingezeichnet.

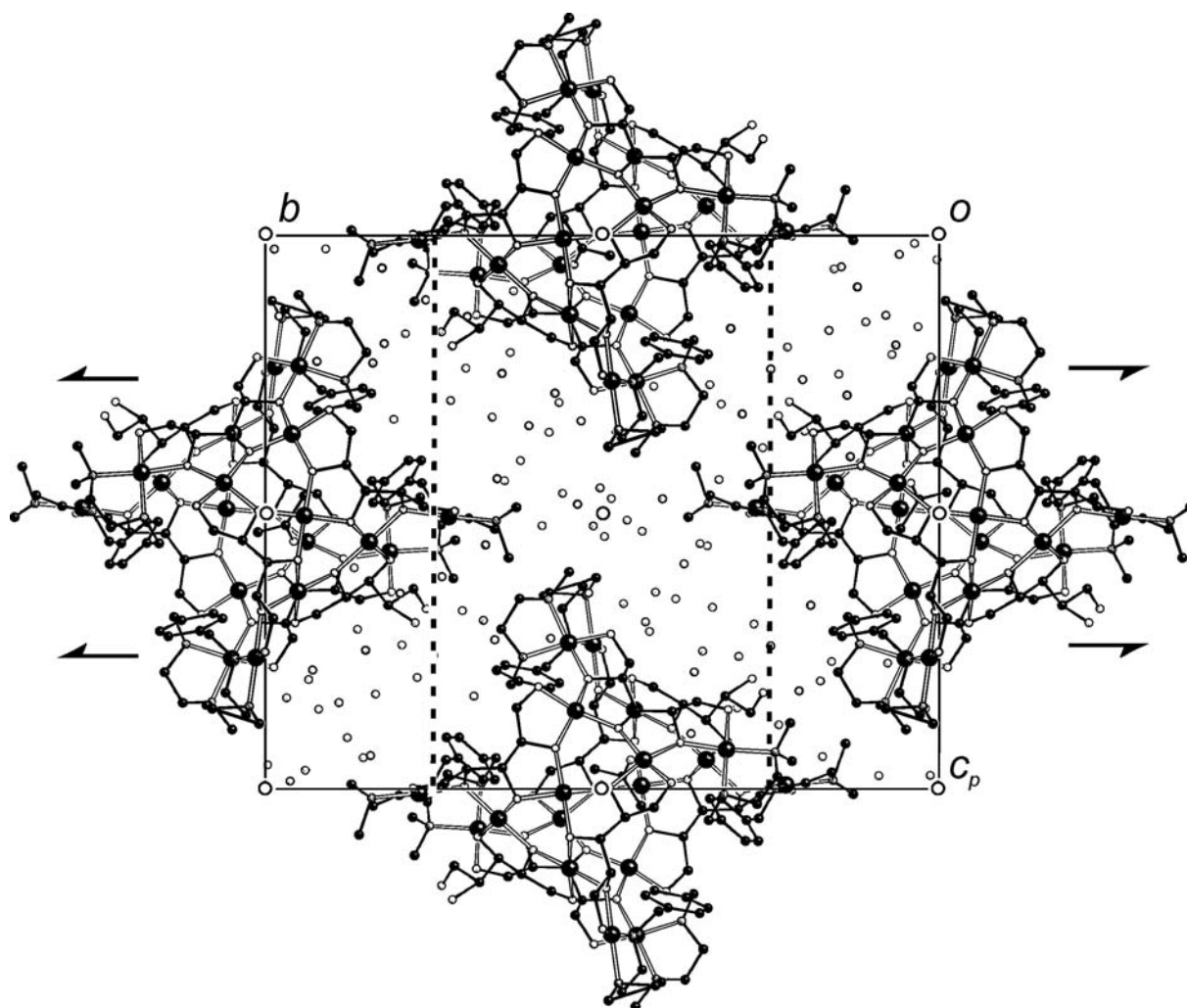


Abbildung 6.23: Die Kristallstruktur von **23** mit Blick entlang $[\bar{T} 0 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

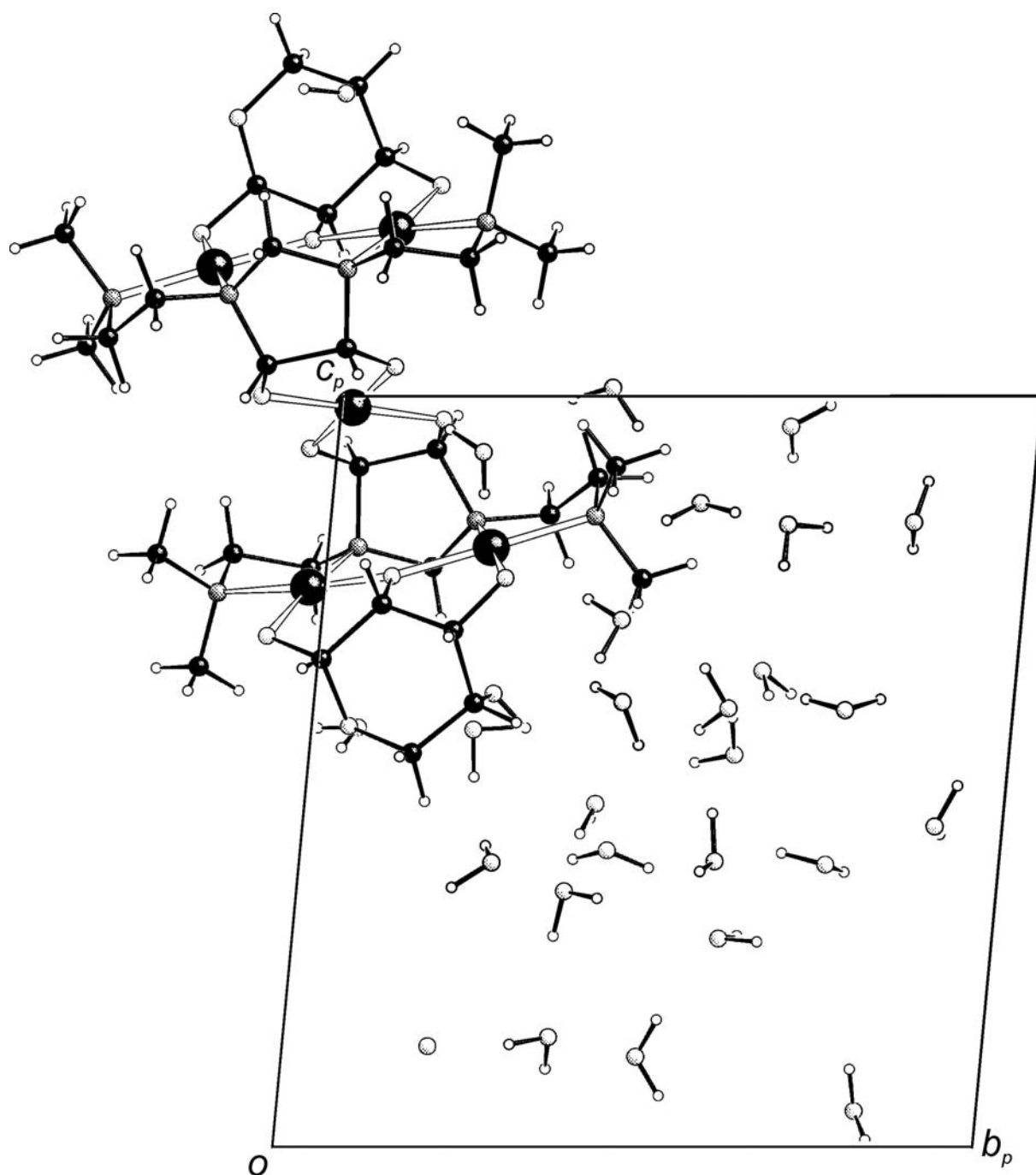


Abbildung 6.24: Die Kristallstruktur von **24** mit Blick entlang $[\bar{1} 0 0]$. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

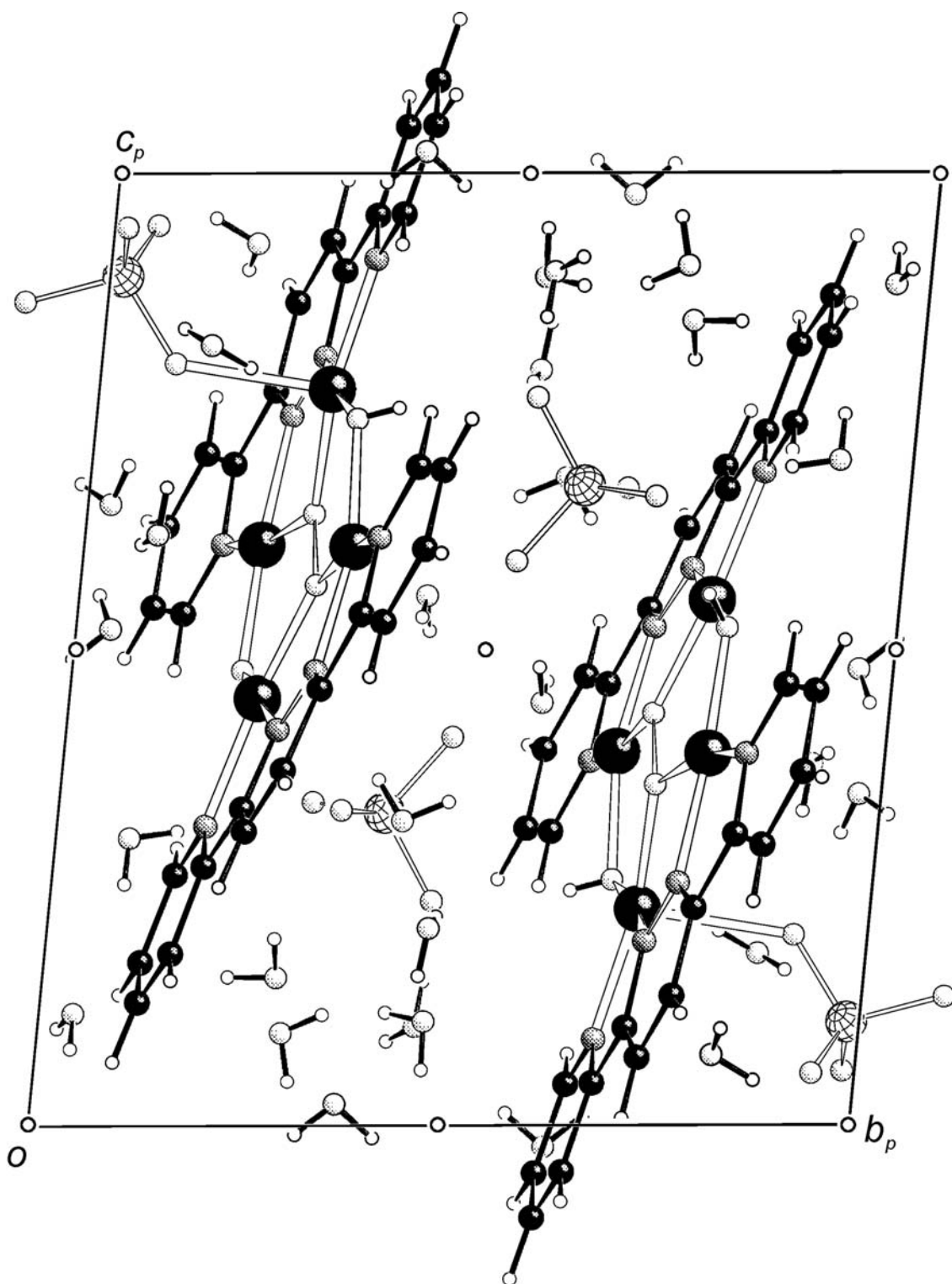


Abbildung 6.25: Die Kristallstruktur von **25** mit Blick entlang $[1\ 0\ 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet Große Kugeln: Kupfer (schwarz), Schwefel (Gittermuster), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

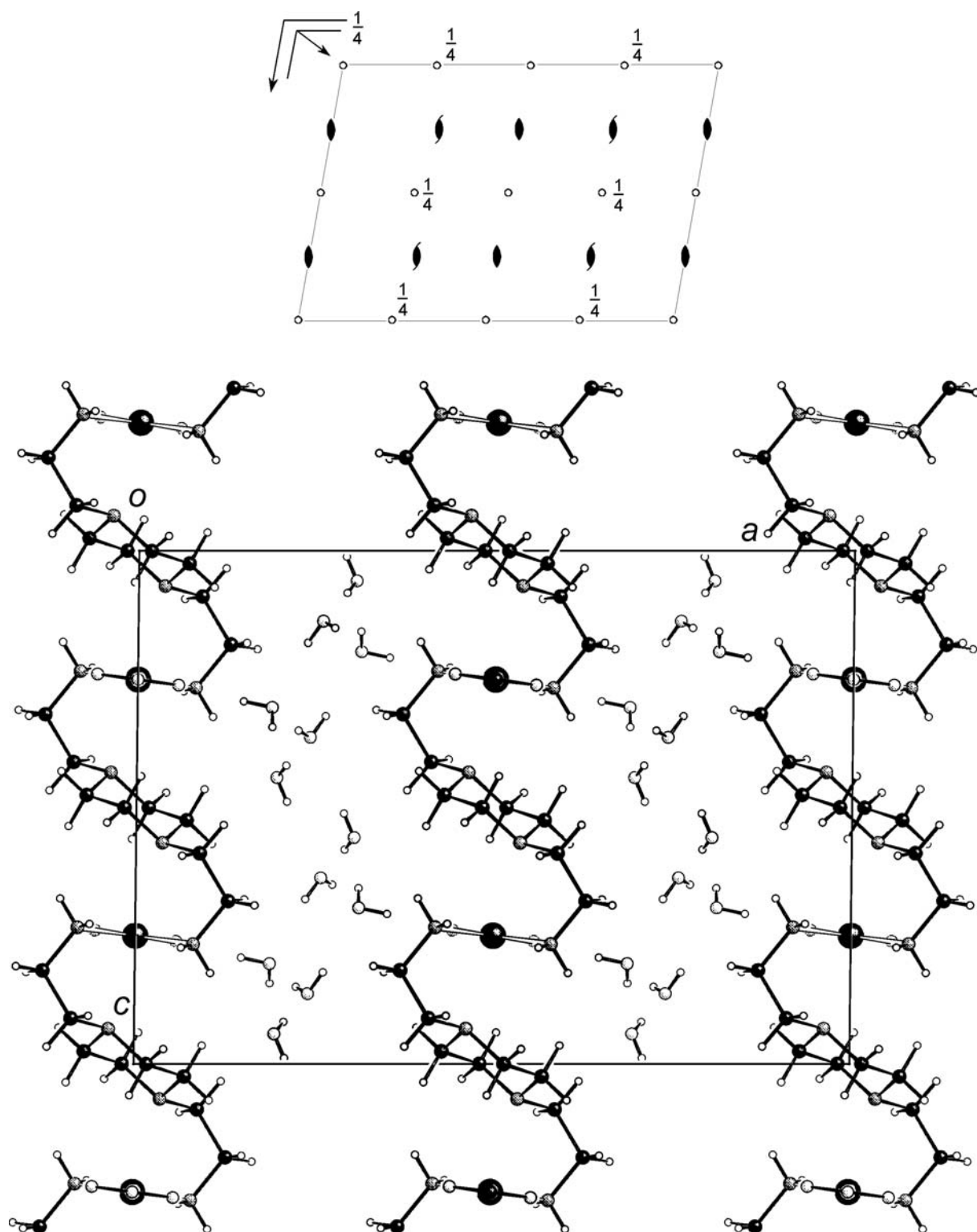


Abbildung 6.26: Die Kristallstruktur von **26** mit Blick entlang $[0 \bar{1} 0]$. Es sind die Symmetriesymbole der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Große Kugeln: Kupfer (schwarz), mittelgroße Kugeln: Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (dunkelgrau), Sauerstoff (hellgrau), kleine Kugeln: Wasserstoff (ohne Füllung).

7 Literaturverzeichnis

- [1] E. O. Lippmann, *Die Chemie der Zuckerarten*, Friedric Vieweg und Sohn, Braunschweig, **1904**.
- [2] B. Gyurcsik, László Nagy, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 81–149.
- [3] a) S. M. Hecht, *Bioorganic Chemistry, Carbohydrates*, Oxford University Press, **1999**.
b) J. Montreuil, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 859–877.
- [4] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171–255.
- [5] a) B. Ernst, G. W. Hart, P. Sinay, *Carbohydrates in Chemistry and Biology*, Wiley-VCH, Vol. 1–2, **2000**. b) P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, Wiley, **1995**.
- [6] P. Tundo, P. Anastas, *Green Chemistry*, Oxford University Press, **2000**.
- [7] a) H. Paulsen, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, 13, 15–45. b) D. M. Whitfield, R. N. Shah, J. P. Carver, J. J. Krepinsky, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 737. c) S. Vancheesan, J. Rajaram, J. C. Kuriacose, *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, 185–194. d) M. A. Andrews, G. L. Gould, S. A. Klaeren, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5257–5264.
- [8] M. A. Andrews, E. J. Voss, G. L. Gould, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5730–5740.
- [9] a) W. T. Klooster, E. J. Voss, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 285, 10. b) B. Hedman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, 33, 3077–3083. c) S. J. Angyal, D. C. Craig, *Carbohydr. Res.* **1993**, 241, 1–8. d) J. E. Godfrey, J. M. Waters, *Crystallogr. Struct. Commun.* **1975**, 4, 5–8. e) J. Burger, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 801–804. f) J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1547–1554. g) S. Chapelle, J. P. Sauvage, J. F. Verchere, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1966–1971.
- [10] a) M. Kim, S. C. Song, S. B. Lee, H. C. Kang, Y. S. Sohn, *Inorg. Chem.* **1998**, 5764–5768. b) T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, 40, 374–376. c) T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, 35, 1699–1701.
- [11] a) R. Ahlrichs, M. Ballauf, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 835–844. b) G. Kettenbach, P. Klüfers, P. Mayer, *Macromol. Symp.* **1997**, 120, 291–301.
- [12] a) K. K. Rajak, S. P. Rath, S. Mondal, A. Chakravorty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2537–2540. b) J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 75–79. c) P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1998**, 54, 583–586. d) H. Junicke, C. Bruhn, R. Kluge, A. S. Serianni, D. Steinborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6232–6241. e) H. Junicke, C. Bruhn, D. Ströhl, R. Kluge, D. Steinborn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4603–4606. f) D. N. Williams, U. Piarulli, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1243–1250. g) S. Bhaduri, N. Sapre, H. Khwaja, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C12–C15.
- [13] a) T. Rau, R. van Eldik, *Chem. Ber./Receuil* **1997**, 130, 1551–1555. b) E. Zangrando, F. Pichierri, L. Randaccio, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 156, 275–332. c) P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1996**, 52, 2970–2972. d) P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1496–1498. e) R. W. Gellert, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7379. f) F. D. Rochon, P. C. Kong, B. Coulombe, R. Melanson, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 381. g) R. E. Cramer, P. L. Dahlstrom, M. J. T. Seu, T. Norton, M. Kashiwagi, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 148. h) G. M. Arvanitis, D. Gibson, T. J.

- Emge, H. M. Berman, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1994**, *50*, 1217–1220. i) J. Arpalahti, K. D. Klika, R. Sillanpaa, R. Kivekas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1397–1402. j) M. Quiros, J. M. Salas, M. P. Sanchez, A. L. Beauchamp, X. Solans, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 213. k) M. Mikola, K. D. Klika, J. Arpalahti, *Chemistry – A European Journal*, **2000**, *6*, 3404. l) B. T. Khan, K. M. Mohan, S. R. A. Khan, K. Venkata-subramanian, T. Satyanarayana, *Polyhedron* **1996**, *15*, 63.
- [14] a) L. Hausherr-Primo, K. Hegetschweiler, H. Ruegger, L. Odier, R. D. Hancock, H. W. Schmalte, V. Gramlich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1689–1701. b) K. Hegetschweiler, L. Hausherr-Primo, K. H. Koppenol, V. Gramlich, L. Odier, W. Meyer, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2421–2423.
- [15] a) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927. b) K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 783–785.
- [16] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1277–1278.
- [17] a) J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951. b) A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184.
- [18] S. J. Angyal, V. A. Pickles, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1695–1710.
- [19] A. Lavie, K. N. Allen, G. A. Petsko, D. Ringe, *Biochemistry* **1994**, *33*, 5469–5480.
- [20] a) M. Whitlow, A. J. Howard, B. C. Finzel, T. L. Poulos, E. Winborne, G. L. Gilliland, *Proteins: Struct. Funct. Genet.* **1991**, *9*, 153–157. b) I. P. Korndörfer, W.-D. Fessner, B. W. Matthews, *J. Mol. Biol.* **2000**, *300*, 917–933.
- [21] E. Schweizer, *J. prakt. Chem.* **1857**, *72*, 109–111.
- [22] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939.
- [23] P. Klüfers, P. Mayer, unveröffentlicht.
- [24] J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Macromol. Symp.* **1995**, *99*, 113–126.
- [25] I. Nehls, W. Wagenknecht, B. Phillip, D. Stscherbina, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 29–78.
- [26] a) G. Jayme, K. Neuschäffer, *Naturwissenschaften* **1955**, *42*, 536. b) *ibid.*, *Papier* **1957**, *11*, 47–51.
- [27] J. Burger, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 291–301.
- [28] N. Habermann, G. Jung, M. Klaassen, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814.
- [29] a) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841. b) P. Klüfers, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 191–199. c) C. Gack, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1996**, *52*, 2972–2975.
- [30] M. Saldini, M. Candini, D. Iacopino, L. Menabue, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 189–197.
- [31] a) N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 9–23. b) M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1994**, *50*, 686–688. c) M. Klaassen, P. Klüfers *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1631–1634.
- [32] a) R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897. b) P. Klüfers, H. Piotrowski, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 601–608.

- [33] a) J. Galy, A. Mosset, I. Grenthe, I. Puigdomenech, B. Sjöberg, F. Hulten, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 380–386. b) C. A. Bolos, P. C. Christidis, S. T. Triantafyllou, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2719–2726. c) D. J. Szalda, L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1975**, *63*, 601–605. d) D. J. Szalda, T. J. Kistenmacher, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 865.
- [34] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292.
- [35] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1995**.
- [36] A. Tenaglia, A. Heumann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2316–2320.
- [37] a) G. Kettenbach, Dissertation **1997**, Universität Karlsruhe (TH). b) T. Kunte, Diplomarbeit **1999**, Universität München (LMU).
- [38] S. J. Angyal, *Carbohydr. Res.* **1980**, *84*, 201–209.
- [39] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [40] M. J. King-Morris, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3501–3508.
- [41] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1995**, S.108.
- [42] K. Bock, C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem.* **1983**, *41*, 27–66.
- [43] a) N. W. Fischer, *Schw. J.* **1827**, *51*, 202. b) N. W. Fischer, *Pogg. Ann.* **1847**, *71*, 439.
- [44] H. D. K. Drew, F. W. Pinkard, G. H. Preston, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1897, 1907.
- [45] M. C. Lea, *Am. J. Sci.* **1862**, *33*, 369.
- [46] A. Gutbier, C. Fellner, *Z. Anorg. Ch.* **1916**, *95*, 129–168.
- [47] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, S.1279, 1287.
- [48] a) G. Lopez, G. Garcia, C. de Haro, G. Sanchez, C. M. Vallejo, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 247–252. b) J. Dehand, M. Pfeffer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *12*, Pt. 1, 2782–2786.
- [49] J. Jenkins, J. Janin, F. Rey, M. Chiadmi, H. van Tilbeurgh, I. Lasters, M. de Maeyer, D. van Belle, S. J. Wodak, M. Iauwereys, P. Stanssens, N. T. Mrabet, J. Snauwaert, G. Matthysens, A.-M. Lambeir, *Biochemistry* **1992**, *31*, 5449–5458.
- [50] C. A. Collyer, K. Henrick, D. M. Blow, *J. Mol. Biol.* **1990**, *212*, 211–235.
- [51] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, *56*, 835–840.
- [52] a) J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1939**, *58*, 31–40. b) J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1939**, *58*, 1105–1108.
- [53] W. Sweeny, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1819–1820.
- [54] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Band.
- [55] Persönliche Mitteilung, Prof. P. Klüfers
- [56] P. Collins, R. Ferrier; *Monosaccharides*, Wiley, Chichester **1995**, S.41.
- [57] A. S. Serianni, R. Barker, *J. Magn. Res.* **1982**, *49*, 335–340.

- [58] T. Tanase, K. Kurihara, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3134–3139.
- [59] J. E. Hodge, B. F. Moy, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2784.
- [60] E. Mitts, R. M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 483.
- [61] a) F. Micheel, A. Frowein, *Ber.* **1957**, *90*, 1599. b) H. E. Zaugg, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 603.
- [62] H. Paulsen, K.-W. Pflughaupt in *The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry* (Hrsg. W. Pigman, D. Horton), Academic Press, New York, **1980**, Vol. 1B, S. 883.
- [63] P. Collins, R. Ferrier; *Monosaccharides*, Wiley, Chichester **1995**, S.105, 106.
- [64] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668.
- [65] a) D. Christodoulou, C. George, L. K. Keefer, *Chem. Commun.* **1993**, 937–939. b) G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, A. Terzis, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4658–4662. c) J. A. Real, G. De munno, R. Chiapetta, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, J.-C. Colin, G. Blondin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1184–1186. d) N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli, P. Porta, *J. Solid State Chem.* **1997**, *131*, 252–262.
- [66] F. Dallacker, *Mh. Chem.* **1960**, *2*, 294–304.
- [67] W. A. Butte, F. H. Case, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4690–4692.
- [68] a) M. Tisler, B. Stanovnik, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* **1984**, *1*, 1–56; b) M. J. Haddadin, S. J. Firsan, B. S. Nader, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 629–630. c) M. Ghedini, F. Neve, M. Longeri, M. C. Bruno, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *149*, 131–138.
- [69] R. A. Carboni, R. V. Lindsey Jr., *J. Org. Chem.* **1959**, *81*, 4342–4346.
- [70] a) M. H. Gubelmann, A. F. Williams, *Struct. Bonding (Berlin)* **1983**, *55*, 1–65; b) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175–183.
- [71] a) J. Reim, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2040–2041. b) J. Reim, R. Werner, W. Haase, B. Krebs, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 289–298.
- [72] E. V. Ganin, V. F. Makarov, V. I. Nikitin, *Zh. Org. Khim.* **1987**, *23*, 370–372.
- [73] a) Z.-W. Mao, G. Liehr, R. van Eldik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4839–4840. b) M. Mizutani, S. Tomosue, H. Kinoshita, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *71*, 981.
- [74] A. Geißelmann, Dissertation **1998**, Universität Karlsruhe (TH).
- [75] W. Pigman, D. Horton, *The Carbohydrates*, Academic Press, New York **1980**, S.1101. W. Pigman, D. Horton; *The Carbohydrates*, Academic Press, New York **1970**, S.739.
- [76] P. Collins, R. Ferrier; *Monosaccharides*, Wiley, Chichester **1995**, S.126.
- [77] a) S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1984**, *41*, 15. b) S. J. Angyal, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, *49*, 19.
- [78] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, S. 1838–1841.
- [79] S. Nordenson, S. Takagi, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1978**, *34*, 3809–3811.

- [80] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, S. 534.
- [81] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12079–12080.
- [82] a) R. R. Jacobsen, Z. Tyeklár, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692. b) Z. Tyeklár, R. R. Jacobsen, N. Wie, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677–2689.
- [83] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975–8976. b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277–1291.
- [84] a) K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431–458. b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209–1212.
- [85] a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757. b) L. Que, Jr. in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg. J. Reedijk), Dekker, New York, **1993**, 347–393.
- [86] W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 372–374.
- [87] R. Stomberg, L. Trysberg, I. Larking, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2678–2679.
- [88] I. Shweky, L. E. Pence, G. C. Paapaefthymiou, R. Sessoli, Y. W. Yun, A. Bino, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1037–1042.
- [89] H. J. Breunig, T. Krüger, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 654–655.
- [90] a) J. G. Bentsen, W. Micklitz, S. Bott, S. J. Lippard, *J. Inorg. Biochem.* **1989**, *36*, 226. b) D. M. Proserpio, R. Hoffmann, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4374–4382.
- [91] M. Trémolière, J. B. Bieth, *Phytochemistry* **1983**, *23*, 501–505.
- [92] H. S. Mason, W. L. Folks, E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2914–2915.
- [93] a) T. B. Freedman, J. S. Loehr, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2809–2815. b) K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727–735.
- [94] NUTS “NMR Data Processing Program”, Version 5.097, **1995**.
- [95] Delta NMR Processing and Control Software, JEOL USA, **1990–2000**.
- [96] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97* “A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen **1997**.
- [97] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moltiterni, G. Polidori, R. Spagna: SIR97; a new tool for crystal structure determination and refinement; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [98] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97* “A Program for Crystal Structure Determination”, Universität Göttingen **1997**.
- [99] A. L. Spek, Platon for Windows, Utrecht University **2000**.
- [100] K. Brandenburg, Diamond Version 2.1c, **2000**.
- [101] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [102] E. Keller, *SCHAKAL 99*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg **1999**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung mit dem nötigen gewährten wissenschaftlichen Freiraum, für viele wertvolle Anregungen und Gespräche und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

G. Kramer, Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und M. Vogt danke ich für zahlreiche gemessene Kristallstrukturen und für die geduldige Beantwortung vieler Fragen beim Lösen von sinnvollen und sinnlosen Strukturen.

Großer Dank auch an Dr. K. Karaghiosoff für die wissenschaftliche Betreuung bei der Auswertung zweidimensionaler NMR-Spektren und an P. Mayer für die Messung zahlloser Routine-NMR-Spektren und die Durchführung von Tieftemperatur-NMR-Spektren. Hierbei möchte ich mich auch für die Möglichkeit bedanken, selbstständig NMR-Spektren zu messen. Herrn Dr. H. Lerche von der Pharmazie danke ich für die Messung von kurzzeitstabilen zweidimensionalen Spektren.

Allen weiteren Mitarbeitern der Analytik danke ich für das Messen von Proben.

Frau C. Neumann danke ich für das sofortige und unkomplizierte Erledigen aller Kleinigkeiten des Laboralltages und für die Mitbetreuung meiner F-Praktikanten.

Frau Singer-Schülmers danke ich für das Erledigen von vielen organisatorischen Problemen und für die zahlreichen gemeinschaftlichen Mittagessen.

Herrn X. Kästele danke ich für den stetigen Wissensaustausch auf dem Thema der Cellulose-Lösemittel und die Durchführung von Löseversuchen bei einigen Proben.

M. Bootz danke ich dafür, dass er dann doch nicht 50 Euro pro Stunde für seine Computer-Dienste verlangt hat und für seine „aufmunternden“ Worte beim Korrigieren meiner Doktorarbeit.

M. Freytag danke ich für das gemeinsame Praktikanten-Ärgern.

M. Warchold danke ich für die lebhafte Kreation von „rosa Städten“.

M. Suter danke ich für rasante Abfahrten am Gardasee und für die Erkenntnis, dass ich doch noch nicht so unfit bin.

Meinen Laborkollegen/innen danke ich für gewittrige Donnerstage – aber auch Mittwoche – für meinen Beinahe-Tinitus, für das stetige Verlieren bei Starcraftspielen, für das tatsächliche Mitbringen von Kuchen nach jeder weiteren verlorenen Wette, für zahlreiche kulinarische Hochgenüsse und die jederzeit optimale Laboratmosphäre.

Meinen F-Praktikanten M. Friedel, C. Sustmann, J. Ihringer, M. Hinrichs und R. Betz danke ich für das fleißige Mitarbeiten an der Dr.-Arbeit.

Allen Mitarbeitern des AK Klüfers danke ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre, für die vielen anregenden Gespräche und Lästereien während und nach dem Mittagessen, für das Verkürzen einiger langer Uni-Abende und das gemeinsame Jammern beim 5-Uhr-Nachmittags-Kaffee.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Thomas G. Kunte
Geburtstag:	02. Dezember 1973
Geburtsort:	München
Eltern:	Bernhard Kunte Margit Kunte, geb. Vogel

Schul Ausbildung:

09/1980–07/1984	Grundschule Unterhaching
09/1984–07/1993	Gymnasium Unterhaching
07/1993	Abitur

Zivildienst:

08/1993–10/1994	Zivildienst an der Landesschule für Körperbehinderte (München)
-----------------	---

Studium:

11/1994–12/1999	Chemie(Dipl.) an der Universität München
05/1997	Diplom- Vorprüfung
05/1999	Diplom- Hauptprüfung
07/1999–12/1999	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers
02/2000	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation